UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ŞI FARMACIE
"GR. T. POPA" - IAŞI
FACULTATEA DE FARMACIE
Disciplina de Toxicologie

MARIA PROCA ELENA BUTNARU
LUMINIŢA AGOROAEI

LUCRĂRI PRACTICE DE TOXICOLOGIE

Fascicola I

Centrul de multiplicare U.M.F.
- IAŞI -
1996

244.584

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAȘI
III 244. 584

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

UNIVERSITATEA DE MEDICINA SI FARMACIE - IASI -

FACULTATEA DE FARMACIE

Disciplina de Toxicologie

MARIA PROCA ELENA BUTNARU

LUMINITA AGOROAEI

21536

21537

L U C R A R I P R A C T I C E

DE

T O X I C O L O G I E

Fascicola I

652479
B.C.U. IASI

Centrul de multiplicare UMF

- IASI -

1996

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

13 V 97
B.C.U. „M. EMINESCU"
— I A Ş I —
A0787058
615.9 (076.5)
Toxicologie
Lucrări practice

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuvânt înainte

Astăzi mai mult ca oricând natura se găseşte în faţa unei largi palete de poluanţi, în special datorită activităţilor omului, dintre care locul prim revine chimizării vieţii moderne.

Dacă prin menirea sa chimia constituie cheia unei vieţi mai bune - „Chemistry, Key for a better living", ea determină, însă , în cazul utilizării neraţionale poluarea majoră atât a mediului - aer, apă, sol, alimente cât şi a organismelor animale şi vegetale.

Poluarea aerului este de o amploare nemaiîntâlnită în istoria omenirii. Aceasta se datoreşte în principal la trei surse: între - prinderi industriale (25 %); combustii din mediul casnic (55 %) şi automobile (2o %).

Toxicologia, ca una din disciplinele de profil din învăţământul farmaceutic, oferă studenţilor pregătirea complexă în vederea formării viitorilor toxicologi din sectoarele industriale, comunale, clinice, medico-legale etc.

Având în vedere complexitatea problemelor pe care le ridică analizele toxicologice, ne-am propus elaborarea acestui caiet de lucrări practice (fascicola I). El oferă studenţilor un ghid de do - cumentare şi orientare în multitudinea problemelor pe care le pot întâlni în practica toxicologică.

Datorită riscurilor toxice ce se întâlnesc în orice laborator cu profil chimic, actualul fascicol începe cu descrierea detaliată a măsurilor de prim ajutor în accidentele şi intoxicaţiile de laborator. Urmează apoi descrierea şi modul de utilizare a unor aparate folosite la recoltarea probelor de aer, pentru analize toxicologice şi

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

exprimarea concentraţiei toxicilor din aer. In continuare au fost prezentate metodele de izolare, identificare şi dozare pentru substanţele toxice mai importante conform clasificării lui Ogier.

In alegerea metodelor am ţinut seama în primul rând de posibilitatea de dotare a laboratoarelor de toxicologie, astfel încât ponderea majoră o reprezintă metodele spectrofotometrice.

După detaliile de lucru a metodelor prezentate se indică modul de calcul precum şi interpretarea rezultatelor în raport cu normativele sanitare în vigoare (CMA).

Prezentul material didactic utilizează volumul „Toxicologie analitică" (prof. dr.doc. M. Cotrău, şi conf.dr. Maria Proca) , volumele Ministerului Sănătăţii şi ale Ministerului Industriei Chimice.

Am procedat la revizuirea şi completarea materialelor pentru ca actualul fascicol să servească mai bine studenţilor şi specialiştilor de profil.

Vom fi recunoscători celor care ne vor oferi observaţii şi sugestii pentru o nouă ediţie.

Autorii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

MĂSURI DE PRIM AJUTOR ÎN ACCIDENTELE DE LABORATOR

Accidentele de laborator trebuie să beneficieze, în etapa întâia, de măsuri de prim ajutor acordate la locul accidentului. De obicei, de promptitudinea şi eficienta acestor măsuri depinde evoluţia intoxicaţiei. După acordarea acestora, victima va fi evacuată spre o unitate sanitară, pentru a primi tratamentul adecvat.

In continuare sunt expuse bunele măsuri de prim ajutor în cazul celor mai frecvente accidente care pot surveni în laboratoarele de chimie.

I. ARSURI CHIMICE

1. Acizii corosivi (sulfuric, azotic, acetic, clorhidric, fluorhidric, oxalic etc).

Acizii corosivi provoacă, prin contact, necroză de coagulare a ţesuturilor. Unii acizi corosivi (fluorhidric, oxalic) au, în plus, şi acţiune toxică generală, după trecerea în circulaţie.

a. Acidul sulfuric

- Contact cutanat

- se spală tegumentele cu multă apă de robinet, în jet, timp de 15 minute. Dacă îmbrăcămintea este contaminată, se începe spălarea pe sub îmbrăcăminte (pentru a câştiga timp) şi apoi (sau concomitent) se îndepărtează aceasta.

Este contraindicată spălarea cu soluţii alcaline neutralizante (de exemplu, bicarbonat de sodiu), care, în contact cu acidul, dezvoltă căldură, agravând arsurile chimice.

. Contact cu globii oculari

. se spală sacul conjunctival cu multă apă de robinet, în jet cu presiune mică, menţinând pleoapele îndepărtate de globii

oculari,timp de 5-15 minute;
. se instilează 2-3 picături de cocaină soluţie 1%;
. se trimite de urgenţă la serviciul de oftalmologie.

- Ingestie
. se dă imediat accidentatului să ingere 2-3 litri apă de robinet,fracţionat,şi se provoacă vărsături de fiecare dată,prin excitarea mecanică a luetei . Această măsură are rolul de a dilua acidul ingerat şi trebuie aplicată cu maximă urgenţă,deoarece mai târziu - în cazurile grave - actul deglutiţiei nu mai este posibil ;
. numai după ingerarea de apă se poate administra antidotul antiacid, 40 g oxid de magneziu (magnezia usta) în 1ooo ml apă (suspensie apoasă 4%);
. pentru calmarea durerilor moderate se administrează algocalmin, 3-4 fiole a 2 ml soluţie 5o%, i.m.sau i.v. Pentru dureri mari se administrează - dacă accidentatul nu este în stare de şoc o fiolă de mialgin i.m.,până la acordarea ajutorului medical.

Sunt contraindicate: - evacuarea conţinutului gastric prin provocare de vărsături la accidentatul în stare comatoasă; - administrarea orală de bicarbonat sau carbonat de sodiu,deoarece,în contact cu acidul,degajă bioxid de carbon,provocând distensie gastrică,soldată uneori cu perforaţia peretelui stomacal,deja lezat.

- Inhalare
. se evacuează accidentatul din mediul toxic şi i se îndepărtează îmbrăcămintea contaminată ;
. se aplică oxigenoterapia ;
. se menţine în repaus (risc de edem pulmonar) şi se transportă la spital în poziţie de decubit ;
. dacă accidentatul este în stare comatoasă se eliberează căile respiratorii superioare (v.Intoxicaţii: oxidul de carbon)

b. Acidul azotic
Se procedează ca la acidul sulfuric.In plus,la inhalare de vapori nitroşi,accidentatul trebuie menţinut în stare de repaus şi internat,chiar dacă nu prezintă simptome şi semne de intoxicaţie.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

c. Acidul acetic

Se procedează ca la acidul sulfuric.

d. Acidul clorhidric

- Contact cutanat

. se spală tegumentele cu multă apă de robinet, în jet, timp de 15 minute. Dacă îmbrăcămintea este contaminată, se începe spălarea pe sub îmbrăcăminte (pentru a câştiga timp) şi apoi (sau concomitent) se îndepărtează aceasta;

. se introduce porţiunea afectată în alcool etilic 70%, care conţine bucăţele de gheaţă, timp de 1-4 ore, sau se aplică comprese care conţin, între straturile de tifon, bucăţele de gheaţă în alcool etilic 70 % ;

. se trimite imediat la spital pentru excizarea veziculelor, tratarea leziunilor subungheale etc.

- Contact cu globii oculari

. se spală sacul conjunctival cu multă apă de robinet, în jet cu presiune mică, menţinând pleoapele îndepărtate de globii oculari, timp de 5-15 minute;

. se instilează 2-3 picături de cocaină soluţie 1%;

. se trimite de urgenţă la serviciul de oftalmologie.

- Ingestie

Se procedează ca la acidul sulfuric.

- Inhalare

Se procedează ca la acidul azotic.

e. Acidul fluorhidric

- Contact cutanat

. se spală tegumentele cu multă apă de robinet, în jet, timp de 15-60 minute. Dacă îmbrăcămintea este contaminată, se începe spălarea pe sub îmbrăcăminte (pentru a câştiga timp) şi apoi (sau concomitent) se îndepărtează aceasta;

. se acoperă tegumentele lezate cu o pastă de oxid de magneziu care conţine 20% glicerină;

. se trimite imediat la spital pentru excizarea veziculeler, tratarea leziunilor subungheale etc.

- Contact cu globii oculari

. se spală sacul conjunctival cu multă apă de robinet,

în jet cu presiune mică,menţinând pleoapele îndepărtate de globii oculari,timp de 15 minute;

. se irigă sacul conjunctival cu ser fiziologic timp de 30-60 minute;

. se instilă 2-3 picături de cocaină,soluţie 1%;

. se trimite de urgenţă la serviciul de oftalmologie.

- Ingestie

. se dă imediat accidentatului să ingere 2-3 litri de apă de robinet,fracţionat,şi se provoacă vărsături de fiecare dată, prin excitarea mecanică a luetei. Această măsură are rolul de a dilua acidul ingerat şi trebuie aplicată cu maximă urgenţă, deoarece mai târziu - în cazurile grave - actul deglutiţiei nu mai este posibil;

. antidotul este gluconat de calciu sau clorură de calciu soluţie 1o-2o%, în doză iniţială de 1o ml, i.v.,care se repetă de mai multe ori. Această măsură are rolul de a inactiva acidul fluorhidric deja absorbit.

. se administrează lapte sau smântână în doză de 15o-2oo ml; doza se repetă după 4 ore (dacă accidentatul nu a fost încă evacuat).Această măsură are rolul de a opri avansarea leziunilor necrotice la nivelul esofagului şi stomacului.

Este contraindicată evacuarea conţinutului gastric prin provocare de vărsături la accidentatul în stare comatoasă.

- Inhalare

Se procedează ca la acidul azotic.

f. Acidul oxalic

- Ingestie

. se administrează oral,3o g lactat de calciu (sau gluconat de calciu sau carbonat de calciu) în 1ooo ml apă,sau,în lipsa acestora,lapte,apoi se provoacă vărsături;

. se administrează gluconat de calciu sau clorat de calciu în doză iniţială de 1o ml din soluţie 1o-2o/,i.v.care se repetă de mai multe ori.Această măsură are rolul de a inactiva acidul oxalic deja absorbit.

12. Bazele caustice (hidroxizii de sodiu şi de potasiu,

carbonaţii de sodiu şi de potasiu, hidroxidul de amoniu, etc.)

Bazele caustice provoacă, prin contact, necroză de lichefiere a ţesuturilor.

- Contact cutanat

. se spală tegumentele cu multă apă de robinet, în jet, timp de 15 minute. Dacă îmbrăcămintea este contaminată, se începe spălarea pe sub îmbrăcăminte (pentru a câştiga timp) şi apoi (sau concomitent) se îndepărtează aceasta.

- Contact cu globii oculari

. se spală sacul conjunctival cu multă apă de robinet, în jet cu presiune mică, menţinând pleoapele îndepărtate de globii oculari, timp de 5-15 minute;

. se instilează 2-3 picături de cocaină, soluţie 1%;

. se trimite de urgenţă la serviciul de oftalmologie.

- Ingestie

. se dă imediat accidentatului să ingere 2-3 litri apă de robinet, fracţionat, şi se provoacă vărsături de fiecare dată, prin excitarea mecanică a luetei. Această măsură are rolul de a dilua baza caustică ingerată şi trebuie aplicată cu maximă urgenţă, deoarece mai târziu - în cazurile grave - actul deglutiţiei nu mai este posibil ;

. numai după ingerarea de apă se poate administra antidotul antibazic, 5oo-1ooo ml acid acetic 1% sau oţet 2o% (oţet comestibil diluat 1/5) ;

. pentru calmarea durerilor moderate se administrează algocalmin, 3-4 fiole a 2 ml, soluţie 5o%, i.m. sau i.v. Pentru dureri mari se administrează - dacă accidentatul nu este în stare de şoc - o fiolă de mialgin i.m., până la acordarea ajutorului medical.

Este contraindicată evacuarea conţinutului gastric prin provocare de vărsături la accidentatul în stare comatoasă.

- Inhalare

Inhalarea de amoniac (NH_3) şi de hidroxid de amoniu (NH_4OH) determină o intoxicaţie asemănătoare aceleia cu clor. Tratamentul de urgenţă este identic (v. Intoxicaţia cu clorul).

II. INTOXICATII

1. Oxidul de carbon

- se evacuează intoxicatul din mediul toxic ;

- se asigură la intoxicatul comatos libertatea căilor aeriene prin : ştergerea cavităţii bucale; scoaterea eventualei proteze dentare; menţinerea gurii întredeschise şi fixarea limbii astfel încât să se împiedice alunecarea ei posterioară; asigurarea poziţiei de decubit lateral,cu capul în hiperextensie şi sub nivelul trunchiului,ceea ce permite scurgerea lichidelor de secreţie şi provine inhalarea mucozităţilor ;

- se aplică oxigenoterapia ;

- se practică respiraţia artificială „gură la gură" în cazul deprimării sau opririi respiraţiei.

2. Clorul

- se evacuează intoxicatul din mediul toxic; şi se îndepărtează îmbrăcămintea contaminată ;

- se asigură,la intoxicatul comatos, libertatea căilor aeriene (v.Oxidul de carbon) ;

- se aplică oxigenoterapia ;

- se menţine intoxicatul în stare de repaus (risc de edem pulmonar) .

3. Hidrogenul sulfurat

- se evacuează intoxicatul din mediul toxic şi se îndepărtează îmbrăcămintea contaminată ;

- se asigură,la intoxicatul comatos,libertatea căilor aeriene (v.Oxidul de carbon);

- se aplică oxigenoterapia ;

- se practică respiraţia artificială (procedeul „gură la gură" este periculos pentru salvator) ;

- se menţine intoxicatul în stare de repaus (risc de edem pulmonar tardiv) ;

- se administrează nitrit de sodiu soluţie 3%,10 ml i.v. lent repetat de încă două ori - deci, în total 30 ml (aproximativ 1 g nitrit) ;

- în caz de stropire în ochi, se spală sacul conjunctival cu multă apă de robinet,în jet cu presiune mică,menţinând

B.C.U. „M. EMINESCU" IAȘI

pleoapele îndepărtate de globii oculari, timp de 5-15 minute; se instilează o picătură de ulei comestibil, 2-3 picături de cocaină, soluție 1% (la dureri mari) și câte 3-4 picături de adrenalină soluție o,1% la fiecare 5 minute (la hipertermie puternică); se trimite de urgență la serviciul de oftalmologie.

4. Hidrogenul sulfurat

- se evacuează intoxicatul din mediul toxic și se îndepărtează îmbrăcămintea contaminată;

- se asigură, la intoxicatul comatos, libertatea căilor aeriene;

- se aplică oxigenoterapia;

- se practică respirația artificială (procedeul „gură la gură" este periculos pentru salvator);

- intoxicația fiind foarte gravă și neexistând alte modalități de prim ajutor la locul accidentului, se evacuează de urgență spre o unitate sanitară specializată.

5. Acidul cianhidric și cianurile

- tratamentul se instituie cu urgență maximă;

- indiferent de calea de intoxicare, dacă intoxicatul este conștient, i se dă să inspire conținutul unei fiole de nitrit de amil cu care s-a impregnat un tampon de vată (batistă), din 30 în 30 secunde. Se repetă operația din 5 în 5 minute și se întrerupe când tensiunea arterială scade sub 80 mm Hg. Concomitent, se administrează: nitrit de sodiu soluție 3%, 10 ml i.v. lent și tiosulfat de sodiu, soluție 20%, până la doza totală de 50 ml, i.v. lent;

- dacă intoxicatul este inconștient, se aplică respirația artificială (procedeul „gură la gură" este periculos pentru salvator) și se administrează nitrit de sodiu și tiosulfat de sodiu, ca mai sus.

- în intoxicația prin inhalare, primul timp este, desigur, evacuarea intoxicatului din mediul toxic; apoi se procedează ca mai sus;

- în intoxicația prin ingestie, după ce s-a aplicat tratamentul cu nitriți de amil, nitrit de sodiu și tiosulfat, ca mai sus, se dă să ingere intoxicatului 1 litru de permanganat de potasiu 1/5000, și se provoacă vărsături; în final se dă să ingere 1 litru apă de robinet (permanganatul este iritant al mucoasei digestive, încât trebuie îndepărtate urmele de soluție din stomac).

Este contraindicată evacuarea conţinutului gastric prin vărsături la intoxicatul în stare comatoasă.

6. Alcoolul metilic

- se administrează imediat alcool etilic soluţie 5o%,1oo ml oral, (aproximativ 5o g alcool etilic 96%), apoi câte 2o ml alcool etilic 5o% (aproximativ 1o g alcool etilic 96%) la fiecare oră;

- se protejează globii oculari de lumina puternică printr-un bandaj oclusiv; se trimite de urgenţă la serviciul de oftalmologie;

- se administrează bicarbonat de sodiu,5-1o g oral,la fiecare oră.

7. Insecticide organofosforate,tip peration

- tratamentul se instituie cu urgenţa maximă,deoarece intervalul dintre apariţia primelor manifestări şi instalarea semnelor de intoxicaţie,gravă este scurt (1o-4o minute) încât orice întârziere periclitează viaţa intoxicatului.

- indiferent de calea de intoxicare şi până la evacuarea spre o unitate medicală specializată,se începe tratamentul cu atropină, în doze de 1-5 mg i.v. imediat, apoi câte 1-5 mg.i.v., i.m.la intervale de 5,1o,2o,3o minute (după gravitatea cazului) până la apariţia primelor semne de atropinizare (uscăciunea gurii, midriază, tahicardie peste 9o-1oo bătăi/minut). Este important ca atropina să nu fie subdozată. Supradozarea se manifestă prin agitaţie,halucinaţii auditive şi vizuale şi se combate cu pilocarpină, 1-2 fiole s.c. Dacă evacuarea este destul de rapidă, reactivatorii colinesterazei (PAM şi Toxogonin) vor fi administraţi la centrul specializat.

- în intoxicaţia prin inhalare sau contact cutanat :

. se evacuează intoxicatul din mediul toxic şi se îndepărtează îmbrăcămintea contaminată ;

. se spală tegumentele cu multă apă şi săpun, timp de 15 minute;

. se asigură,la intoxicatul comatos,libertatea căilor aeriene (v.Oxidul de carbon) ;

. se aplică oxigenoterapia ;

. se practică respiraţia artificială (procedeul „gură la gură" este periculos pentru salvator) ;

. în intoxicaţia prin contact cu globii oculari:

. se spală sacul conjunctival cu multă apă de robinet,în jet cu presiune mică,menţinând pleoapele îndepărtate de globii oculari,timp de 15 minute, apoi cu bicarbonat de sodiu soluţie 5%;

- în intoxicaţia prin ingestie :

. dacă intoxicatul este conştient,i se dă să îngere apă de robinet, 2-3 litri,fracţionat,şi se provoacă vărsături de fiecare dată,prin excitarea mecanică a fundului gâtului. Este preferabil să se folosească în loc de apă, suspensie de cărbune activat în soluţie de bicarbonat de sodiu 5%; în toate cazurile, salvatorul va purta mănuşi de protecţie.

Este contraindicată administrarea de: lapte sau ulei ; narcotice, barbiturice sau alte deprimante ale respiraţiei.

III. CONTUZII ŞI TRAUMATISME DESCHISE

1. Contuziile profunde (cu rupturi musculare,osoase etc.) necesită evacuarea de urgenţă spre o unitate sanitară specializată.

2. Traumatismele deschise (plăgi).Impun la locul accidentului,aplicarea unui pansament de protecţie (comprese de tifon) şi bandajarea (fixarea pansamentului) cu faşă, leucoplast, batistă etc.

3. Plăgile însoţite de hemoragie necesită tamponarea locală şi fixarea pansamentului cu un bandaj compresiv. Dacă sângele nu se opreşte, se suprapune un al doilea bandaj compresiv. Dacă operaţia aceasta nu a reuşit şi dacă plaga este localizată la nivelul membrelor,se aplică un garou mai sus faţă de nivelul plăgii. Garoul este însoţit de o notă în care se indică ora aplicării lui, el nu poate fi menţinut peste 2 ore (pericol de gangrenă),iar din 15 în 15 minute va fi relaxat puţin, timp de 1-2 minute.

IV. ELECTROCUTĂRI

Victima nu se poate desprinde singură de elementul electric atins din cauza contracturii puternice a muşchilor.De asemenea,mişcările respiratorii fiind împiedicate de rigiditatea toracică,se instalează sincopa respiratorie,iar perturbările activităţii cordului determină apariţia sincopei cardiace.

Măsurile de prim ajutor vizează:

- desprinderea victimei de sub tensiune, prin întreruperea curentului electric; dacă aceasta nu este posibil, salvatorul nu va

încerca desprinderea direct cu mâna (se expune a fi el însuşi electrocutat), ci cu ajutorul unui corp neconducător de electricitate; o haină groasă şi uscată sau mănuşi de cauciuc, sau un baston (băţ) de lemn; nu se ating părţile descoperite ale corpului victimei, ci numai îmbrăcămintea ;

- resuscitarea cardiorespiratoria prin respiraţie artificială şi, la nevoie, masaj cardiac, care se continuă pe tot timpul transportului spre spital (serviciul de terapie intensivă).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. IZOLAREA TOXICILOR DIN AER. APARATURA UTILIZATĂ

Toxicii din aer sunt detectaţi din atmosfera poluată sau determinaţi după recoltarea probelor de aer.

. Detecţia se realizează cu ajutorul hârtiilor, creioanelor sau tuburilor indicatoare.

- Hârtii indicatoare : se impregnează benzi sau rondele de hârtie de filtru cu un reactiv adecvat şi se expun în atmosfera poluată sau se aspiră aerul de cercetat prin ele. Toxicul este detectat prin modificarea culorii - rezultată din reacţia dintre toxic şi reactiv - sau determinat semicantitativ prin : timpul necesar apariţiei culorii (metodă statică), volumul de aer aspirat, lungimea porţiunii colorate, intensitatea coloraţiei (metodă dinamică). Sensibilitatea metodei se măreşte, dacă are loc pe o suprafaţă mică de hârtie. In tehnica cu pâlnia Palmer, aerul este aspirat printr-o rondelă de hârtie de filtru, impregnată cu reactiv şi fixată între flanşele pâlniei. Pata formată este comparată cu petele-etalon, naturale (obţinute cu toxicul corespunzător, dacă coloraţia este stabilă) sau artificială (reproduse în acuarelă pe hârtie de filtru cu pori mici).

- Creioane indicatoare : se include reactivul într-un material de umplutură amestecat cu un liant, totul modelat sub formă de creion. In atmosfera de cercetat se trasează o linie cu creionul, pe hârtie, lemn etc. şi se deduce prezenţa sau chiar concentraţia aproximativă a toxicului prin modificarea coloraţiei liniei trasate. Metoda, modernă şi extrem de simplă, are şi avantajul stabilităţii faţă de hârtia indicatoare, deoarece creionul are o suprafaţă mai mică de degradare a reactivului.

- Tuburi indicatoare: se impregnează cu reactiv o pulbere absorbantă (silicagel, porţelan), conţinută într-un tub de sticlă.

La aspirarea aerului, culoarea se modifică, datorită reacţiei dintre reactiv şi toxic. Concentraţia toxicului, citită pe o scară gradată liniară, este proporţională cu lungimea stratului colorat. Astfel de aparate simple, portabile, pentru determinarea rapidă semicantitativă a unor toxici din aer, sunt analizatoarele universale UG-1 şi UG-2, constituite dintr-un dispozitiv de absorbţie a aerului, tuburi indicatoare specifice fiecărui toxic şi o trusă de accesorii pentru prepararea tuburilor indicatoare. De o construcţie similară sunt tuburile Dräger, Auer etc.

Recoltarea probelor de aer se realizează prin mai multe procedee.

I. Recoltarea în recipiente închise (procedeul de moment)

Procedeul este indicat pentru recoltarea toxicilor în concentraţie mare. Se utilizează recipiente de diferite forme, capacităţi şi dimensiuni, având însă volum cunoscut, şi anume :

- flacoane de sticlă: flacoane cu dop străbătut de un tub lung (sifon) şi altul scurt, prevăzute cu robinete, prin care se poate face, la nevoie, vid ; flacoane cu tubulură în T ; flacoane simple cu dop rodat (fig.1 a,b) ;

- pipete de gaz (tonometre): tuburi de sticlă de 200 -500 ml, având la ambele extremităţi robinete sau tuburi de cauciuc închise cu perle sau baghete de sticlă, sau cu cleme Hoffmann (fig.2) ;

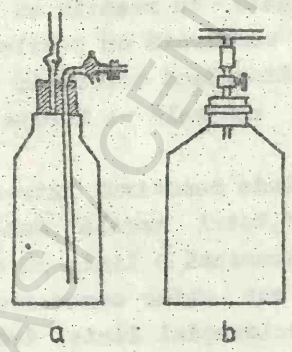


Fig.1.-a. Flacon cu dop străbătut de un tub lung şi altul scurt; b. Flacon cu tubulură în T.

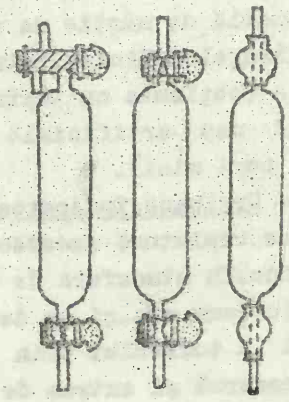


Fig.2.- Tonometre

- camere, saci, baloane de cauciuc sau de material plastic: au o utilizare limitată, deoarece unii toxici difuzează prin membrana de cauciuc (CO_2), alţii sunt absorbiţi de aceasta (SO_2).

Recoltarea în aceste recipiente se poate face prin următoarele modalităţi, în raport cu proprietăţile toxicului şi caracteristicile recipientului :

1. Recoltarea prin dislocuire de lichid

Se umple complet cu apă flaconul cu dop rodat, pipeta de gaz etc. şi se golesc la locul de recoltare, când aerul de cercetat pătrunde în locul apei. Metoda se foloseşte atunci când toxicul nu reacţionează cu apa.

2. Recoltarea prin dislocuire de aer

Se trece, prin tubul lung al flaconului, adaptat la un dispozitiv de aspirare, aer de cercetat, în timp ce aerul iniţial iese prin tubul scurt. Se introduce un volum de aer de 10 ori mai mare decât volumul iniţial, pentru a avea siguranţa unei dislocuiri totale. Metoda se foloseşte atunci când toxicul reacţionează cu apa.

3. Recoltarea prin creare de vid

Se crează vid în flaconul cu tubulură în T, în flaconul cu tubulură inegală, în pipeta de gaz, puse în legătură cu o pompă de vid, până când nu se mai observă scădere de presiune în manometru. Recipientul astfel vidat se deschide la locul de recoltare, când aerul de cercetat pătrunde în el. Metoda, simplă şi rapidă, se foloseşte atunci când toxicul reacţionează cu apa. Deoarece se crează numai un vid parţial, iar presiunea remanentă se poate măsura cu manometru, trebuie calculat volumul real de aer recoltat, prin formula:

$$V = V_1 \frac{P + Pr}{P}$$

în care :

V = volumul real de aer recoltat, în ml ;

V_1 = volumul recipientului, în ml ;

P = presiunea aerului, în mm Hg ;

Pr = presiunea remanentă, în mm Hg ;

Recoltarea în recipiemte închise are o utilizare limitată de faptul că se obţin numai probe de scurtă durată (probe de moment) şi, de asemenea, că nu se pot realiza concentrări ale toxicului,

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

capacitatea maximă a recipientelor fiind de 5 litri.

II. Recoltarea prin aspirare (procedeul continuu)

Procedeul este indicat pentru recoltarea toxicilor în concentraţie mică, deoarece prin aspirarea, în curent continuu, a unui volum de aer măsurat, printr-un mediu absorbant, toxicul se acumulează în acesta, ceea ce permite determinarea chiar a concentraţiilor mici.

Este necesară o aparatură constituită din : dispozitive de aspirare; dispozitive de măsurare a volumului de aer aspirat ; dispozitive de reţinere a toxicului. De obicei, dispozitivele de măsurare se interpun între cele de aspirare şi de reţinere.

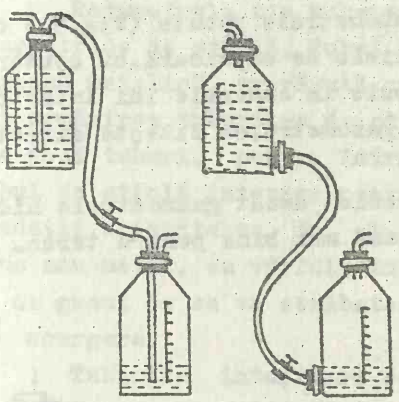
1. Dispozitive de aspirare

Aerul se aspiră cu ajutorul dispozitivelor care crează o depresiune în sistemul de reţinere, urmată de pătrunderea aerului în acesta. In funcţie de cantitatea de aer aspirată, se folosesc aspiratoare hidraulice (1-5o litri) sau mecanice (peste 1oo litri).

a. Aspiratoarele hidraulice sunt utilizate atunci când există o sursă de apă, dar nu curent electric şi când se recoltează, cu viteze mici, volume relativ mici de aer. Principalele aspiratoare hidraulice sunt :

- Vasele comunicante (fig.3) sunt două vase de sticlă sau metal cu capacităţi egale, gradate din 1oo în 1oo cm^3 şi asamblate printr-un tub de cauciuc pe care se află o clemă, cu ajutorul căreia se reglează debitul de aspirare. Vasele comunică între ele printr-un dispozitiv de sifonare (fig.3a.) sau prin orificii laterale inferioare (fig.3b.). Vasul superior se pune în legătură cu dispozitivul de reţinere, se umple cu apă şi se deschide clema. Datorită diferenţei de nivel, apa curge în vasul inferior, făcând vid în vasul superior şi permiţând aspirarea aerului din exterior prin dispozitivul de reţinere, în care se află mediul absorbant. Dacă este necesară aspirarea unui volum mai mare de aer decât capacitatea unui vas, se schimbă poziţia vaselor între ele, de mai multe ori. Volumul aspirat este egal cu produsul dintre numărul vaselor golite şi capacitatea acestora.

-Trompa de apă: (fig.4): se adaptează la un robinet de apă; prin scurgerea acesteia, se produce aspirarea aerului de cercetat prin tubul lateral legat de dispozitivul de reţinere.



a b

Fig.3 - a,b.- Vase comunicante

Fig.4. - Trompă de apă

b. Aspiratoarele mecanice mai utilizate sunt:

- Pompele de vid (manuale sau electrice) sunt utile pentru recoltarea volumelor mari de aer, însă au dezavantajul de a fi grele (incomode pentru teren) şi supuse corodării prin vaporii acizi şi alcalini, iar debitul de aer aspirat este uşor dereglat datorită emulsiei apă-ulei provocată de umiditatea excesivă.

- Aspiratoarele de praf sunt pompe electrice de vid modificate, cu greutate redusă, debit mare de aspirare şi uşor de manipulat. Pentru utilizare, se fixează la orificiul de aspirare un dop de cauciuc prin care trec două tuburi: unul, în legătură cu gazometrul şi apoi cu dispozitivul de reţinere, al doilea, în legătură cu exteriorul, spre a evita supraîncălzirea motorului. Aspiratoarele electrice trebuie să fie prevăzute cu dispozitive „anti-ex". (antiexplozive) pentru locurile de recoltare cu risc de explozie.

- Pompele cu aer comprimat sunt indicate pentru locurile de recoltare cu risc de explozie şi unde există instalaţie de aer comprimat.

2. Dispozitivele de măsurare a volumului de aer

Acestea sunt :

a. Gazometrele (contoarele de gaz) (fig.5) indică, prin

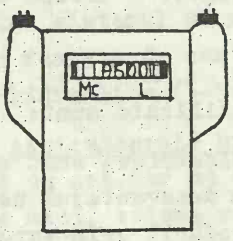
citirea directă pe un cadran, volumul de aer aspirat.

Ele pot fi : hidraulice sau uscate.

Cele mai utilizate sunt gazometrele uscate (Fig.5.) care posedă în interior o membrană de piele de căprioară, cu ajutorul căreia se măsoară aerul şi se distribuie în camerele lui interioare.

Volumul de aer trecut prin gazometru, se citeşte direct pe cadranul său.

Aparatul este mai puţin precis decât gazometrele hidraulice, însă fiind mai uşor, se pretează mai bine pentru teren.



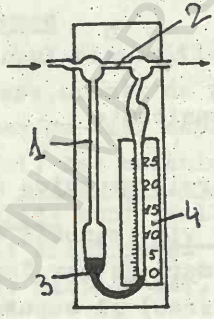


Fig.5. - Gazometru Fig.6—Reometru Fig.7.-Rotametru

Debitmetrele (reometrele şi rotametrele) (fig.6 şi 7)

Sunt dispozitive (Fig.6) care măsoară direct viteza cu care se aspiră aerul. El este compus dintr-un tub de sticlă în formă de U (1), având capetele superioare unite printr-un tub orizontal de sticlă, cu o porţiune strangulată la mijloc, numită diafragma (2). In interiorul tubului în U se introduce un lichid colorat (3). Intreaga tubulatură este fixată pe un panou având marcată o scară indicatoare de viteză (4). La trecerea aerului prin tubul orizontal ia naştere o diferenţă de presiune în cele două tuburi în U. Astfel, lichidul va fi ridicat în tubul cu presiune scăzută - tubul în faţa scării gradate. Pe scară este notată direct viteza în litri pe minut, după ce a fost în prealabil etalonat cu un alt dispozitiv.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rotametrele

Rotametrele tip Wobster (fig.7) se compune din două tuburi concentrice de sticlă. Tubul exterior, mai larg, este fixat într-o carcasă metalică, prevăzută cu două fante verticale lungi, ce permit urmărirea tuburilor de sticlă. La partea inferioară, carcasa are două tuburi, pentru intrarea şi ieşirea gazului sau lichidului. Tubul de sticlă interior poate avea diametre diferite şi posedă gradaţii orizontale: în el se află un trunchi de con din cauciuc sau metal, cu vârful în jos, care este ridicat la diverse nivele de gazul ce se va străbate dispozitivul, în funcţie de debitul de scurgere.

Tuburile interioare se păstrează separat într-o cutie specială şi se montează în momentul utilizării.

La partea superioară a carcasei se află un capac cu ghivent, care permite deschiderea şi închiderea etanşă a dispozitivului.

Rotametrul funcţionează astfel: se deschide capacul de la partea superioară prin deşurubare şi se introduce tubul interior cu diametrul corespunzător debitului ce urmează a fi folosit. Se ataşează o garnitură de cauciuc corespunzătoare şi se închide dispozitivul etanş. Cu un tub de cauciuc se ataşează la tubul de intrare a gazului, aflat pe carcasa rotametrului. Dispozitivul se leagă după vasul de absorbţie, pentru a evita condensarea toxicului pe pereţii rotametrului.

Calculul volumului de aer adus la condiţii normale

Deoarece temperatura şi presiunea modifică sensibil volumul de aer, pentru a obţine rezultate comparabile trebuie făcută corecţia acestuia la condiţiil normale de temperatură şi presiune, adică la $0^{o}C$ şi 760 mm Hg. Se utilizează ecuaţia de stare a gazelor perfecte:

$$P.V_{o} = P_{o}V_{o}(1 \pm \alpha t) \qquad (1)$$

în care :

P = presiunea aerului în momentul recoltării, în mm Hg;

P_{o} = presiunea normală = 760 mmHg ;

V = volumul aerului aspirat, în litri ;

V_{o} = volumul aerului aspirat adus în condiţii normale, în litri ;

α = coeficientul de dilatare volumetrică a aerului = 1/273

t = temperatura aerului în momentul recoltării, în ^{o}C

din care rezultă :

$$V_o = V \frac{P}{P_o} \cdot \frac{1}{(1 + \alpha t)} = V \frac{P}{76o} \cdot \frac{273}{(273 + t)} \qquad (2)$$

Cunoscând valorile lui V,P,t se poate calcula V_o. Există tabelul în care sunt calculate valorile $(1 + \alpha t)$ pentru diferite presiuni (P) şi temperaturi (t).

Dacă pentru recoltare s-a folosit un recipient vidat, se introduce în calcul şi presiunea remanentă, Pr, şi formula (2) devine:

$$V_o = V \cdot \frac{(P - Pr)}{76o} \cdot \frac{273}{(273 + t)} \qquad (3)$$

3. Dispozitivele de reţinere

Toxicii sub formă de gaze şi vapori sunt reţinuţi în medii absorbante lichide aflate în absorbitoare.

Absorbitoarele (barbotoarele, vasele spălătoare) sunt recipiente astfel construite, încât la trecerea aerului prin lichidul absorbant, să se realizeze o barbotare lentă, permiţând un contact prelungit între aer şi lichid, cu cedarea toxicului. Totodată, nu trebuie să se aspire lichidul în exterior.

In raport cu capacitatea ,,, absorbitoarele sunt : micro - absorbitoare, când concentraţiile (de toxic sunt acumulate prin trecerea unui volum mare de aer printr-un volum mic de lichid (1-5 ml) ; macroabsorbitoare, când concentraţiile mari de toxic sunt reţinute în volume mari de lichid (5o-1oo ml) ; absorbitoare normale, când concentraţiile medii de toxic reţinute în cantităţi medii de lichid (1o-3o ml).

In raport cu construcţia, absorbitoarele sunt, de asemenea, de tipuri diferite, însă este obligatorie pătrunderea aerului în recipient printr-un sistem care să permită dispersarea sa : un tub cu extremitatea efilată, cu bulă şi orificii, cu placă poroasă etc. (fig.8, a,b,c,d,e,f.)

BCU IASI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

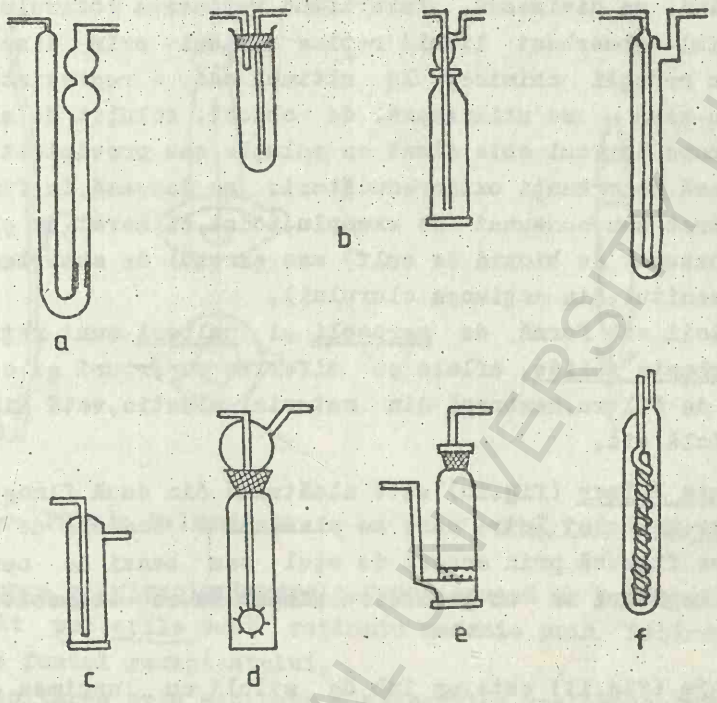


Fig.8.- Diferite tipuri de absorbitoare

Fig.9.- Macroimpinger

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un tip aparte este impingerul (macro - şi micro -) (fig.9) prin care aerul pătrunde în jet puternic şi izbindu-se de fundul recipientului, se divizează, favorizând reţinerea toxicului.

Mediul absorbant lichid reţine toxicul prin dizolvarea sau/şi prin reacţii chimice. In ultimul caz, - reprezintă absorbţia propriu-zisă - se utilizează, de obicei, soluţii de electroliţi, în care toxicul este fixat ca soluţie sau precipitat. Dacă se utilizează absorbanţi oxidoreducători, se dozează, în final, compusul eliberat sau consumat (de exemplu, iodul, eliberat de clor sau brom, sau consumat de bioxid de sulf) sau excesul de absorbant (de exemplu, arsenitul, din acţiunea clorului).

Toxicii sub formă de aerosoli şi pulberi sunt reţinuţi în mediii absorbante solide, aflate pe diferite suporţuri şi constând din hârtie de filtru, membrană din material plastic, vată hidrofilă, vată de sticlă etc.

Pâlnia Palmer (fig.1o) este alcătuită din două flanşe asamblate printr-un rodaj între care se plasează o rondelă de hârtie de filtru, se fixează prin arcuri de oţel sau benzi de cauciuc şi se pune în legătură cu un gazometru ataşat la un dispozitiv de aspirare.

Alonja (fig.11) este un tub de sticlă cu lungimea de 1oo mm şi diametrul interior de 1o mm, îngustat la una din extremităţi şi prevăzută cu dopuri rodate la ambele extremităţi. Se introduc aproximativ o,5 g vată hidrofilă, astfel tasată încât la trecerea aerului să asigure etanşeitatea filtrului şi să nu permită ieşirea pulberilor. Se aduce la greutate constantă prin menţinerea la 1o5°C la etuvă, se păstrează în exsicator până la întrebuinţare, iar la locul de recoltare se fixează în poziţie orizontală şi se pune în legătură cu un gazometru şi un aspirator.

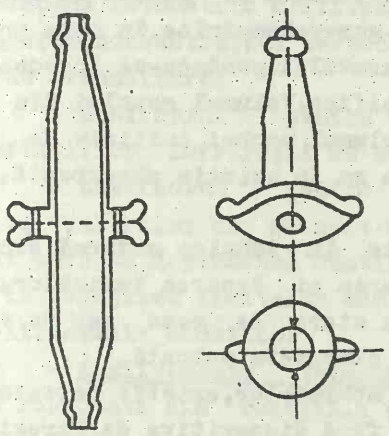


Fig.1o- Pâlnie Palmer

- Fig.11.- Alonjă

Macro- şi microimpingerele funcţionează pe principiul impactului,încât pulberile sunt reţinute mecanic prin izbirea aerului în jet de fundul recipientului.

Recoltarea prin aspirare a pulberilor are avantajele: realizării unei recoltări continui; concentrării pulberilor; includerii în recoltare,şi a pulberilor fine,care scapă altor metode de recoltare.

La recoltarea prin aspirare,în general,trebuie să se ţină seama de următoarele condiţii: stabilirea locului şi momentului recoltării să fie cât mai reprezentative; volumul de aer recoltat depinde de sensibilitatea metodei şi de concentraţia presupusă a toxicului (trebuie însă să se poată determina o cantitate de minimum jumătate din concentraţia maximă admisă dacă testările preliminare indică o concentraţie mult deasupra concentraţiei maxime admise,volumul de aer recoltat se reduce); pentru asigurarea reţinerii complete a toxicului,se montează în serie 2-3 absorbitoare,iar determinarea se face fie separat pentru fiecare absorbitor (rezultatele se adună în final),fie pe un alicot din întregul lichid,deci din toate absorbitoarele (rezultatul se raportează la cantitatea totală de lichid); se prevede,în afară de absorbitoarele destinate recoltării de probe,încă un absorbitor cu soluţie absorbantă,care se transportă în teren fără a aspira aer prin el,constituind proba martor.

III. Recoltarea direct în aparatul de analiză

In cazul dozării unor concentraţii mari de gaze din aer-oxid de carbon în condiţii industriale, oxigen şi bioxid de carbon din atmosferă - se folosesc aparate gaz-volumetrice, în care proba de aer se aspiră direct în biureta aparatului, punându-se în contact succesiv, cu soluţiile absorbante specifice. Volumul gazului din probă se află prin diferenţa dintre volumul probei iniţiale de aer şi volumul probei după introducerea sa în soluţia absorbantă.

Analizoarele de gaze

Analizoarele de gaze folosite în tehnica modernă sunt aparate care asigură recoltarea, depistarea şi dozarea toxicilor, substanţelor inflamabile şi explozive, în stare de gaze sau de vapori, individual şi în amestec, direct din atmosfera poluată.

După gradul de complexitate a aparatelor, există: detectoare simple de gaze, analizoare (cu sau fără dispozitive de înregistrare a concentraţiei toxicilor); semnalizatoare de gaze (analizatoare prevăzute cu dispozitive acustice sau optice de semnalizare la depăşirea concentraţiilor admisibile).

După principiul pe care se bazează, analizoarele sunt: optice, termochimice şi electrochimice.

- Analizoarele optice de gaze măsoară absorbtia luminii de către toxic sau de către produsul de reacţie dintre toxic şi mediul absorbant, lichid sau solid. Măsurarea absorbţiei se poate realiza în domeniul vizibil, ultraviolet şi infraroşu, folosind celule fotoelectrice şi dispozitive de înregistrare, eventual cu teletransmitere pentru înmagazinare şi prelucrare. În scopul evitării interferenţelor, se utilizează filtre chimice selective sau reactivi suplimentari pentru descompunerea sau mascarea substanţelor interferante. Se determină un singur toxic sau un amestec, în acest ultim caz fiind, uneori, necesară separarea componenţilor prin microdistilare, microdifuzie, cromatografie, electroforeză. Sensibilitatea determinărilor este mărită prin utilizarea fluorimetriei în locul colorimetriei.

Astfel de analizoare sunt:

. analizorul fotocolorimetric pentru oxid de azot: se oxidează NO la NO_2 cu amestec de aer şi ozon, se descompune termic excesul de oxidant şi se măsoară fotometric culoarea produsului colorat rezultat din reacţia NO_2 cu benzidină în acid acetic;

. analizorul înregistrator pentru H_2S: toxicul colorează o peliculă sensibilă impregnată cu acetat de plumb;

. semnalizatorul automat pentru concentraţiile periculoase de HCN: aerul se aspiră continuu printr-o soluţie de iod amidonată şi se măsoară fotometric modificarea culorii soluţiei absorbante, iar la atingerea concentraţiei periculoase de HCN se conectează dispozitivul de semnalizare;

. analizorul pentru CO: se bazează pe absorbţia selectivă a radiaţiilor infraroşii de către toxic;

- analizorul pentru determinarea concomitentă a H_3As, H_2S, Cl_2, O_3, valorilor de mercur: se măsoară fotometric coloraţia unor benzi care se deplasează continuu, impregnate în soluţii adecvate, iar la depăşirea limitelor admisibile, se emit semnale optice şi la avarii, semnale acustice.

- Analizoarele termochimice de gaze măsoară energia calorică rezultată din reacţiile chimice ale toxicilor.

Astfel de analizoare sunt:

. analizorul pentru oxid de carbon: se măsoară efectul termic rezultat din oxidare, sub acţiunea catalitică a hopcalitei, a CO şi CO_2, iar la depăşirea concentraţiei admisibile, se emite un semnal acustic;

. analizorul pentru metan cu citire la distanţă: se măsoară efectul termic produs la arderea catalitică a metanului pe un filament de platină. Inregistrarea poate fi făcută la 5 km de amplasarea receptorului analizorului.

. analizorul pentru concentraţiile explozive de vapori de benzină: se măsoară efectul termic rezultat din arderea vaporilor de benzină pe un filament de platină, iar substanţele interferente din aer sunt reţinute într-un cartuş filtrant.

- Analizoarele electrochimice de gaze: se măsoară variaţia conductivităţii electrice a soluţiei absorbante, după reţinerea toxicului din amestecul gazos.

Astfel de analizoare sunt:

. analizorul pentru SO_2: se oxidează SO_2 cu H_2O_2 până la H_2SO_4 şi se determină variaţia conductivităţii electrice a soluţiei de reactivi;

. analizorul pentru CO, CO_2, HCl, SO_2, vapori de benzină: la absorbţia fiecărui component din amestec, se produce o variaţie a conductivităţii soluţiei absorbante.

Utilizarea analizoarelor de gaze reprezintă o soluţie ideală pentru supravegherea continuă a atmosferei poluate, permiţând semnalarea depăşirii concentraţiilor maxime admisibile, ca şi a scăpărilor de gaze şi a avariilor.

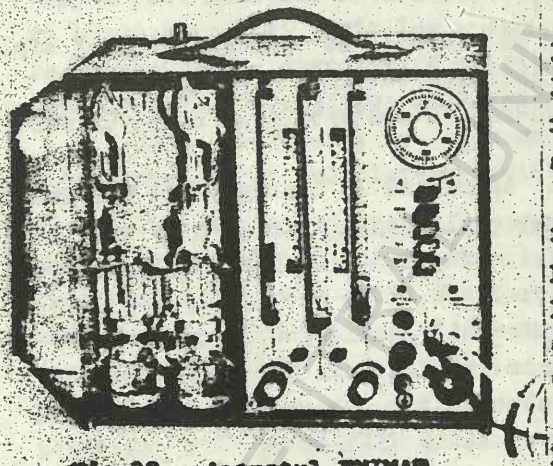
Aparatul ENIMAT - Radelkis pentru aspirarea probelor de aer

Firma Radelkis din Ungaria a construit mai multe modele de aparate prevăzute cu dispozitive de aspirare, măsurare şi barbotare prin vase spălătoare a probelor de aer de analizat.

Modelul ENIMAT type OH-6o2 portabil (Fig.12) se compune din:

1. Două vase spălătoare de câte 1oo ml fiecare, separate, ataşate la dispozitivul de aspirare. Fixarea şi scoaterea vaselor spălătoare se realizează prin fixarea sau îndepărtarea unei bare metalice. La fiecare vas spălător (1 şi 2) se indică pe tabla galbenă din nişa pentru vasele spălătoare, tubul de aducţie şi tubul de abducţie.

2. Fiecare din cele două vase spălătoare este în legătură cu câte un rotametru (care are dedesubt, indicaţiile: Channel I şi Channel II) (a şi b).



- Fig.12.- Aparatul ENIMAT

3. Pornirea aspirării aerului prin fiecare vas se realizează cu butoanele negre, care au sub ele indicaţia: Pump I şi Pump II.

4. Sub fiecare din cele două rotametre se află câte un buton, pentru reglarea debitului de aspiraţie prin rotire, având deasupra câte o săgeată cu indicaţia l/h, la extremitatea mai lată. Rotametrele laterale au capacitatea de măsurare între 2o şi 17o l/h.

5. Între cele două rotametre există un rotametru central - Main Stream - 1 /h, cu capacitatea de 1oo - 5oo l/h.

6. În partea superioară dreaptă se găseşte un ceas cu care se reglează timpul de funcţionare a aparatului, după ce a fost fixat debitul cu ajutorul rotametrului. Ceasul indică de la 1-6o minute.

7. Sub ceas se găsesc cinci butoane : unul negru, prin apăsarea căruia se porneşte aparatul, al doilea gri, asigură alimentarea aparatului de la reţeaua electrică. Următoarele două butoane roşii, sunt utilizate în caz de alimentare a aparatului cu baterii de

de 24 sau 12 volţi. Ultimul buton roşu „Off" întrerupe alimentarea electrică a aparatului.

8. Se mai găsesc două prize: una la reţeaua cu trei borne, cu indicaţia superioară „ac mains" şi o a doua bornă pentru baterii de 12-24 volţi.

9. Sub priza de alimentare la baterie se găseşte un buton cu o siguranţă de sticlă de 3 amperi.

lo. Sub siguranţa de sticlă se găseşte dispozitivul de racordare a aparatului la pământ.

11. Sub priza de alimentare la reţea se află un buton blocat cu o garnitură roşie. Butonul permite adaptarea aparatului la 220,127 sau 110 volţi.

12. In partea superioară a aparatului se găsesc două tuburi: tubul alb cu un diametru redus prin care este aspirat aerul de analizat şi un tub gri prin care este evacuat aerul analizat.

13. Aparatul fiind portabil, se transportă cu ajutorul unui mâner amplasat la partea superioară a cutiei aparatului.

Atenţie: aparatul nu are izolaţie antiexplozivă, de aceea, nu va fi folosit în încăperi cu amestecuri explozibile.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II. EXPRIMAREA CONCENTRATIEI TOXICILOR DIN AER

Toxicii din aer se exprimă în:

- Greutate/volum (g/v), când toxicul se exprimă în unităţi de greutate, iar aerul în unităţi de volum, de exemplu, mg/litru.

- Volum/volum (v/v), când atât toxicul, cât şi aerul se exprimă în unităţi de volum, şi anume:

. procente de volum (% volum), pentru concentraţii peste o,1%;

. părţi pe milion (ppm), pentru concentraţii cuprinse între o,1 ppm şi 1oo ppm) reprezintă 1 volum de toxic la 1 milion de volume de aer;

. părţi pe bilion (ppb), pentru concentraţii sub o,1 ppm) reprezintă 1 volum de toxic la 1 bilion de volume de aer.

Transformarea acestor diferite modalităţi de exprimare nu se face totdeauna direct.

1. Transformarea ppm sau ppb în % vol. şi invers se face direct, echivalenţa la presiune de 76o mm Hg fiind:

o,1% vol. = 1ooo ppm = 1.ooo.ooo ppb.

De exemplu, pentru CO:

12oo ppm CO = 1 2oo ooo ppb CO = o,12 % vol. CO.

2. Transformarea mg/litru în ppm şi invers, necesită, fie formule de convertire, fie tabele de convertire.

a. Formule de convertire

Se ştie că o moleculă gram/dintr-o substanţă gazoasă sau adusă în stare de vapori ocupă un volum de 22,4l litri, la presiunea de 76o mm Hg şi temperatura de $0^{o}C$.

Se aplică relaţia Clapeyron :

$$P.V_o = \frac{m.R.T_o}{M} \quad \text{sau} \quad V = \frac{m.R.T_o}{M.P_o} \qquad (1)$$

în care:

V= volumul toxicului, în ppm ;

m= concentraţia toxicului, în mg/litru ;

T= temperatura absolută = 273+t°C ;

M= masa moleculară a toxicului, la 0° şi 760 mm Hg ;

P= presiunea atmosferică în mm Hg;

$$R = \frac{V_o.P_o}{273} = \frac{22,41 \cdot 760}{273} = 62,36 = \text{constantă}$$

Din relaţia (1) se calculează concentraţia în ppm dacă se cunoaşte concentraţia în mg/litru:

$$ppm = \frac{62,36 \cdot T}{M \cdot P} \cdot mg/litru \qquad (2)$$

şi invers, se calculează concentraţia în mg/litru dacă se cunoaşte concentraţia în ppm :

$$mg/litru = \frac{P \cdot M}{62,36} \cdot mg/litru \qquad (3)$$

De exemplu, pentru CO : se transformă concentraţia de 2 mg/litru în ppm, la P = 760, t= 25°C, (M=28) :

$$ppm = \frac{62,36\ (273 + 25)}{28 \cdot 760} \cdot 2 = 1746$$

şi invers, se transformă concentraţia de 1746 ppm în mg/litru, în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură :

$$mg/litru = \frac{28 \cdot 760}{62,36\ (273+25)} \cdot 1746 = 2.$$

Considerând că în condiţiile obişnuite de muncă, temperatura şi presiunea nu variază considerabil faţă de 25°C şi 760 mm Hg, la care volumul molecular este de 24,45 litri, relaţiile (2) şi (3) devin :

$$ppm = \frac{1000 \cdot 24,45}{M} \cdot mg/litru \qquad (4)$$

$$mg/litru = \frac{M}{1000 \cdot 24,45} \cdot ppm \qquad (5)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De exemplu, pentru CO : pentru 2 mg/litru, la 25°C şi 76o mm Hg, corespund:

$$\text{ppm CO} = \frac{1000 \cdot 24,45}{28} \cdot 2 = 1746$$

iar pentru 1746 ppm CO, în aceleaşi condiţii, corespund :

$$\text{mg CO/litru} = \frac{28}{1000 \cdot 24,45} \cdot 1746 = 2$$

b. Tabele de convertire -

Pentru simplificarea acestor calcule s-a alcătuit un tabel pe trei coloane (anexa 1) conţinând : în prima, masele moleculare , de la 1 la 3oo ; în a doua, valorile corespunzătoare unui mg/litru, în ppm ; în a treia, valorile corespunzătoare unui ppm , în mg/l.

De exemplu, pentru CO: la masa moleculară 28, corespund , la 1 mg CO/litru, 873 ppm, deci la 2 mg/litru, corespund 1746 ppm. Invers, la 1 ppm corespund o,oo1145 mg CO/litru, deci la 1746 ppm corespund 1746 . o,oo1145 = 2 mg CO/litru.

3. Transformarea mg/litru în % vol. şi invers se realizează cu ajutorul formulelor :

$$1\ \% \text{ volum} = \frac{M \cdot P}{6,236 \cdot T} \text{ mg/litru} \qquad (6)$$

$$1 \text{ mg/litru} = \frac{6,236 \cdot T}{M \cdot P} \ \% \text{ vol.} \qquad (7)$$

De exemplu, pentru CO: se transformă concentraţia de 2 mg/litru la P = 76o mm Hg şi t= 25°C, în procente de volum :

$$1 \text{ mg/CO/litru} = \frac{6,236\ (273 + 25)}{28 \cdot 76o} \ \% \text{ vol.} = o,o8\% \text{ vol.}$$

$$2 \text{ mg CO/litru} = 2 \cdot o,o87 = o,174 \ \% \text{ vol.}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III. DETERMINAREA TOXICILOR GAZOŞI

1. DETERMINAREA CLORULUI

A. Izolare:

Clorul se izolează din aer prin barbotare în soluţii absorbante.

B. Identificare :

1. Hârtia de filtru îmbibată cu iodură de potasiu şi amidon este înălbăstrită de clor. Se prepară o soluţie de 1 g amidon în 50 ml apă fierbinte; separat se prepară o soluţie din 2 g KI şi 1 g $ZnCl_2$ (cu rol de conservant) în 50 ml apă. Se amestecă ambele soluţii şi se impregnează hârtii de filtru. Clorul deplasează iodul din iodura solubilă şi colorează în albastru soluţia de amidon.

$$2\,KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

Sensibilitatea reacţiei este de 1 mg/mc aer. Reacţia nu este specifică.

2. Hârtia de filtru îmbibată cu bromură şi fluoresceină este înroşită de clor. Se prepară o soluţie din 0,1 g fluoresceină, 1 g carbonat de potasiu, 30 g bromură de potasiu, 1 ml hidroxid de potasiu soluţie 10 % şi se aduce la 100 ml cu apă. Se impregnează hârtii de filtru.

Clorul deplasează bromul din bromură, iar aceasta transformă fluoresceina (rezorcinftaleina) galben-verzui, în eozină (tetrabromfluoresceină), roşie.

3. Hârtia îmbibată în anilină şi ortotolidină este înălbăstri-

tă de clor. Se prepară o soluţie din 10 ml soluţie apoasă saturată de anilină (proaspăt distilată), 20 ml soluţie apoasă de ortotolidină şi 30 ml acid acetic glacial. Se impregnează hârtii de filtru cu acest reactiv, care în prezenţa clorului se colorează în albastru.

C. Dozare :

Metoda colorimetrică.

Principiul metodei : Ionul clor reacţionează cu sulfocianura mercurică, formând tetfacloromercuriatul şi eliberând ionul sulfocian, care cu fierul trivalent dă sulfocianură ferică, roşie, colorimetrabilă.

$$4\ Cl^- + Hg(SCN)_2 = \left[HgCl_4\right]^{2-} + 2\ SCN^-$$

$$3\ SCN^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe(SCN)_3$$

Sensibilitatea reacţiei este de 0,5 µg Cl^-/ml. Metoda nu este specifică, fiind interferată de ionul fosfat şi de fluorurile alcaline.

Reactivi

1. Soluţie absorbantă: apă bidistilată, lipsită de Cl^-.

2. Sulfocianură mercurică: se dizolvă 0,3 g $Hg(SCN)_2$ în 100 ml metanol sau apă bidistilată.

3. Alaun feriamoniacal: se dizolvă 6 g $(NH_4)\left[\overline{III}Fe(SO_4)_2\right]\cdot 12\ H_2O$ în 100 ml HNO_3 5N.

4. Standard stoc: se dizolvă 0,1649 g NaCl sau 0,2044 g KCl în 100 ml apă bidistilată. 1 ml = 1 mg Cl^-.

Standard de lucru: se diluează soluţia standard-stoc cu apă bidistilată în proporţia 2,5 : 100 (1 ml = 25 µg Cl^-).

Recoltarea probelor

Se aspiră 5-10 l aer cu un debit de 1-2 l/min. prin două absorbitoare montate în serie, conţinând câte 10 ml soluţie absorbantă. Se transportă în teren încă două absorbitoare cu câte 10 ml soluţie absorbantă, fără a aspira aer prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

Conţinutul absorbitoarelor se reuneşte prin transvazare într-o eprubetă gradată şi se completează la 20 ml cu soluţie absorbantă. Pentru dozare se iau într-o eprubetă gradată 10 ml din

această soluţie şi se pipetează 2,5 ml soluţie $Hg(SCN)_2$ şi 2,5 ml soluţie de alaun feriamoniacal (R_3) şi se agită.

In mod similar se prelucrează şi probele martor.

După 1o minute se măsoară extincţia la spectrofotometru de tip Spekol la λ = 47o nm, în cuva de 1 cm, în compensaţie cu proba martor.

Curba de standardizare se face între 5o şi 25o µg Cl^-, prin puncte din 5o în 5o, în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6
Standard de lucru (25 µg Cl^-/ml)	2,o	4,o	6,o	8,o	1o,o	-
Conc. µg	5o	1oo	15o	2oo	25o	-
Apă bidistilată	8,o	6,o	4,o	2,o	-	1o,o
$Hg(SCN)_2$ o,3% în metanol			2,5			
Alaun feriamoniacal 6% în HNO_3 5N			2,5			
			agitare,1o' repaus			
			λ = 47o nm			

Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba standard,apoi se înmulţesc cu 2 - pentru că s-a lucrat cu 1/2 din soluţia absorbantă - obţinându-se concentraţia clorului în µg.

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg Cl^-/m^3 aer.

mg Cl^-/m^3 aer = $\frac{C}{V}$ în care :

C= concentraţia Cl^- în µg.

V=volumul de aer recoltat,în litri.

Normele republicane aflate în vigoare prevăd pentru clor CMA de 1,o mg/mc aer, iar pentru acid clorhidric CMA = 5,o mg/mc aer.

2. DETERMINAREA BROMULUI

A. Izolare

Bromul se izolează din aer prin barbotare în soluţii

absorbante şi din medii biologice prin calcinare cu Na_2CO_3 şi KNO_3.

B. Identificare

1. Hârtia îmbibată cu fluoresceină este înroşită de brom. Reactivul se prepară ca la clor, însă nu se adaugă KBr.

2. Hârtia îmbibată cu KI şi amidon este înălbăstrită de brom (vezi clorul).

3. Hârtia îmbibată cu reactiv-Schiff este colorată în albastru violet de brom (reacţia Guareschi).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

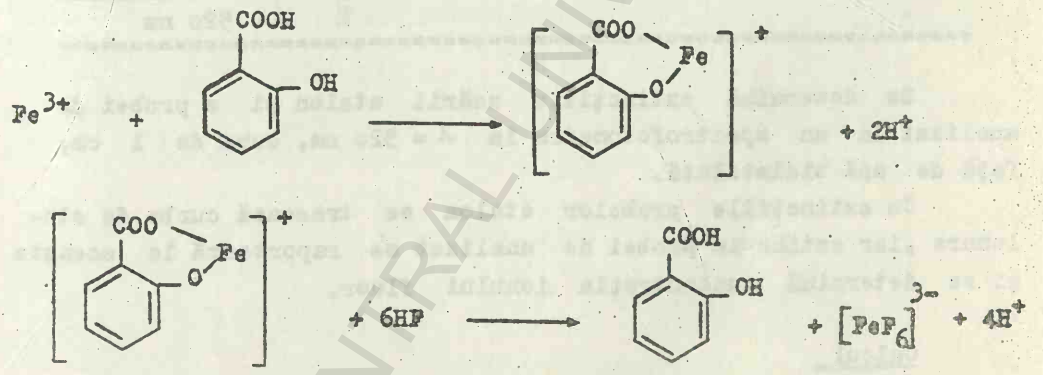
3. DETERMINAREA FLUORULUI

A. Izolare

Fluorul se izolează din aer prin barbotare în soluţii absorbante şi din urină prin microdifuzie.

B. Dozare

Principul metodei : Ionul fluor decolorează compusul violet format între acidul salicilic şi ionul feric (pH=1) prin formarea complexului $[FeF_6]^{3-}$ şi eliberare de acid salicilic. Scăderea intensităţii coloraţiei este proporţională cu concentraţia în ion fluor.



Reactivi:

1. Soluţie absorbantă formată din:

1a. Soluţie hidroalcoolică (1:1) de acid salicilic o,5% ;

1b. Soluţie de azotat feric o,o75%, proaspăt preparată ;

In momentul utilizării se măsoară câte 1 ml din fiecare soluţie, amestecul lor constituind soluţia absorbantă.

2. Soluţie etalon: o,2211 g NaF se dizolvă în apă bidistilată, aducând apoi la 1ooo ml; 1 ml = o,1 mg F^- (1 ml=1oo μg F^-).

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Recoltarea probelor

Intr-un microabsorbitor se aduc 2 ml soluţie absorbantă (1 ml $Fe(NO_3)_3$ o,o75% + 1 ml acid salicilic o,5%) şi 5 ml apă bidistilată. Se aspiră aerul de cercetat cu un debit de 1 litru/minut, timp de 15 minute.

Conţinutul microabsorbitorului se aduce cantitativ într-o eprubetă gradată şi se completează la 1o ml cu apă bidistilată.

Reactivi (ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
$Fe(NO_3)_3$ o,o75%			1,o			-
Acid salicilic o,5%			1,o			-
Sol.etalon NaF(1oo µg/ml)	o,5	1,o	1,5	2,o	2,5	-
Conc. µg	5o	1oo	15o	2oo	25o	-
Apă bidistilată	7,5	7,o	6,5	6,o	5,5	1o,o
			agitare, 1o' repaus			
						λ = 52o nm

Se determină extincţiile scării etalon şi a probei de analizat la un spectrofotometru la λ = 52o nm, cuva de 1 cm, faţă de apă bidistilată.

Cu extincţiile probelor etalon se trasează curba de etalonare, iar extinctia probei de analizat se raportează la aceasta şi se determină concentraţia ionului fluor.

Calcul

$$mg\ F^-/mc\ aer = \frac{C}{V}, \text{ în care :}$$

C= µg F^- determinaţi în probă ;

V= volumul de aer recoltat, exprimat în litri.

Observaţii:

1. Reactivii se prepară cu apă bidistilată.

2. Pentru evitarea corodării de către fluor a sticlăriei utilizate se folosesc vase din material plastic sau din sticlă, parafinate (în vasele uscate la etuvă se toarnă parafină topită şi se acoperă prin rotire cu un strat de parafină care, după răcire aderă uniform).

Normele republicane aflate în vigoare prevăd pentru fuor CMA de o,2 mg/mc aer, iar pentru acid fluorhidric CMA de 1,5 mg/mc aer.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. DETERMINAREA IODULUI

Identificare

1. Soluția de amidon se înălbăstrește la trecerea aerului cu vapori de iod.

2. Soluția de alcool polivinilic 1 % în etanol se înroșește la trecerea aerului cu vapori de iod.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. DETERMINAREA HIDROGENULUI SULFURAT

A. Izolare

Hidrogenul sulfurat se izolează din aerul zonelor de muncă şi din aerul comunal prin barbotare în soluţii absorbante.

B. Identificare

1. Hârtia de filtru îmbibată cu acetat de plumb se înnegreşte în prezenta H_2S deoarece se formează sulfura de plumb.

2. Hârtia de filtru îmbibată cu acetat de cadmiu se îngălbeneşte în prezenţa H_2S deoarece se formează sulfura de cadmiu.

3. Hârtia de filtru iod amidonată (albastră) este decolorată de H_2S în urma reducerii iodului la I^-.

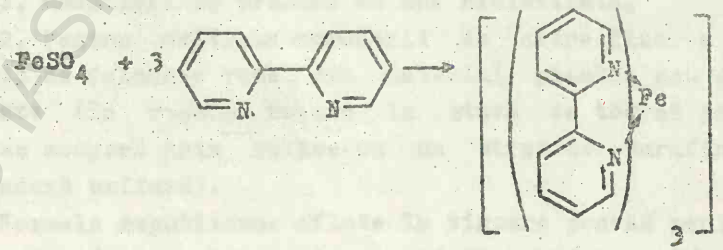
$$H_2S + I_2 = 2\,HI + S$$

C. Dozare - Metoda Stan şi colaboratorii.

Principiul metodei: Hidrogenul sulfurat reduce ionul fier (III) la fier(II), iar acesta reacţionează cu α, α' - dipiridil formând un complex roşu care se determină spectrofotometric la 520 nm.

$$2\,NH_4[Fe^{3+}(SO_4)_2] + H_2S \longrightarrow 2\,Fe^{2+}SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + S$$

$$2\,Fe^{3+} + S^{2-} \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + S^0$$



Reactivi

R_1. Soluţie apoasă o,3o% de sulfat dublu de fier(III) şi amoniu.

R_2. Soluţie α, α' - dipiridil o,2o%: o,2o g α, α' - dipiridil se introduc într-un balon cotat de loo ml, se adaugă 5 ml alcool metilic şi se completează cu apă distilată la semn.

R_3. Soluţia absorbantă: 1 ml R_1 se amestecă cu 2 ml R_2 şi se adaugă 2 ml apă distilată.

4. Soluţie etalon: o,2305 g sulfat dublu de fier (II) şi amoniu (sare Mohr) se aduce în balon cotat de loo ml, se adaugă 3 picături acid sulfuric conc. şi se completează la semn cu apă distilată.

Din această soluţie se iau 2 ml şi se completează cu apă distilată la loo ml . 1 ml= lo μg H_2S.

Modul de lucru Intr-un microabsorbitor se aduc 5 ml soluţie absorbantă (R_3) şi se aspiră aerul de cercetat cu un debit de o,5 litri/min, notându-se volumul de aer recoltat.

Recoltarea se face până la coloraţie roşie vizibilă, este bine să se facă faţă de un etalon care conţine 2o-25 μg H_2S până când coloraţia probei este aproximativ comparabilă cu cea a etalonului.

Conţinutul vasului de absorbţie se aduce cantitativ într-o eprubetă gradată de lo ml (prin spălături repetate cu cantităţi mici de apă) şi apoi se completează cu apă distilată la lo ml. Aceasta constituie proba de analizat.

Paralel cu pregătirea probei de analizat se prepară o scară etalon. In eprubete gradate de 2o ml se aduc: o,5; 1,o; 2,o; 2,5 ml soluţie etalon, corespunzător concentraţiilor de 5, lo, 15, 2o, 25 μg H_2S şi apoi se completează cu apă distilată la 8,o ml după care se adaugă în fiecare eprubetă câte 2,o ml α, α' - dipiridil o,2 %.

In acelaşi timp se prepară şi un martor al reactivilor.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Sol.etalon(1o μg H_2S/ml)	o,5	1,o	1,5	2,o	2,5	-
Conc. μg.	5	1o	15	2o	25	-
Apă distilată	7,5	7,o	6,5	6,o	5,5	8,o
α, α' - dipiridil o,2 %.			2,o			2,o
	agitare, 15' repaus.					

λ_E=52o=nm

După un repaus de 15 minute se determină densitatea optică a probei de analizat şi a scării etalon la 52o nm, în cuva de 1 cm. faţă de martor. Cu extincţiile scării etalon se trasează curba de etalonare.

Valoarea densităţii optice a probei de analizat se raportează la curba de etalonare şi se află cantitatea de H_2S.

Calcul

$$mg\ H_2S/mc\ aer = \frac{C}{V}$$ în care :

C= /ug H_2S din proba de analizat ;

V= volumul de aer recoltat, exprimat în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru H_2S CMA = = 15 mg/mc aer.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. DETERMINAREA DIOXIDULUI DE SULF

A. Izolare

Dioxidul de sulf (anhidrida sulfuroasă) se izolează din aer prin barbotare în soluţii absorbante.

B. Identificare

1. Hârtia îmbibată cu roşu de Congo este înălbăstrită de SO_2.

2. Cu nitroprusiatul de sodiu şi sulfat de zinc, dioxidul de sulf dă o culoare roz-roşie. Se aspiră aerul într-un amestec de volume egale de sulfat de zinc 2o% şi acetat de sodiu soluţie saturată, apoi se adaugă câteva picături de nitroprusiat de sodiu 5 %, când apare o culoare roşie. Sensibilitatea reacţiei creşte în prezenta ferocianurii de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$, deoarece aceasta formează cu $ZnSO_4$, lacul de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ insolubil care în condiţiile reacţiei se colorează în roşu.

Reacţia poate fi executată şi cu benzi de hârtie îmbibate în reactivii menţionaţi şi expuse în atmosfera de cercetat, sau se aspiră aerul peste hârtiile indicatoare fixate într-o flanşă (pâlnie Palmer).

C. Dozare

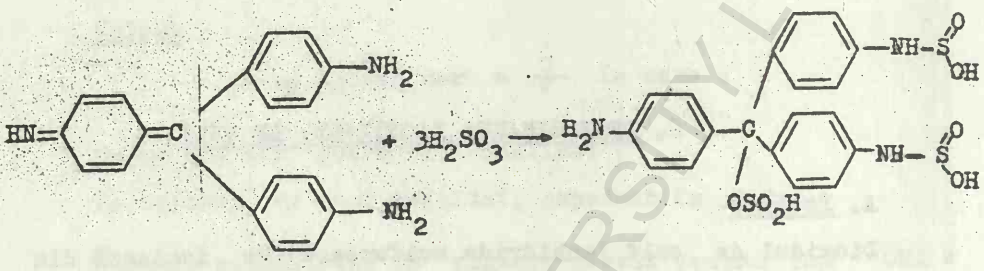
Metoda colorimetrică - reacţia West-Gaeke

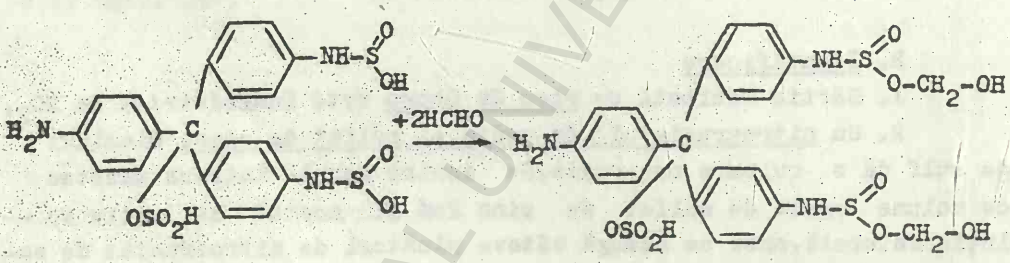
Principiul metodei : Dioxidul de sulf formează cu tetracloromercuriatul de sodiu, un produs de adiţie care cu pararozanilina (parafuxina) şi formaldehida (sau cu fuxină şi formaldehidă) dă un compus roz colorimetrabil, mai stabil faţă de oxigenul atmosferic decât SO_3^{2-}, formându-se reactivul Schiff. Acesta, în prezenţa formaldehidei, dă o coloraţie violet colorimetrabilă.

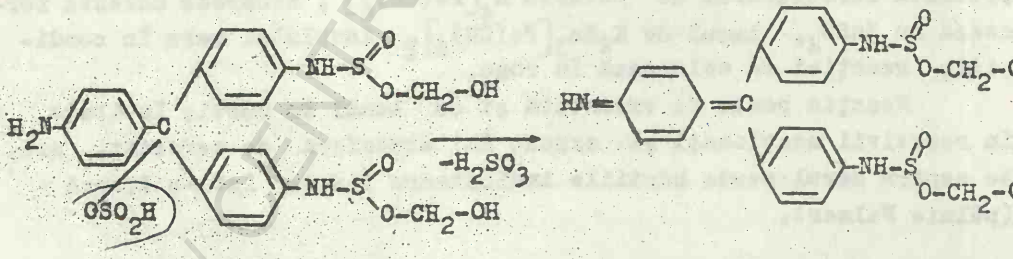
$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

$$Na_2[HgCl_4] + 2H_2SO_3 \longrightarrow Na_2[Hg(SO_3)_2] + 4H^+ + 4Cl^-$$

$$Na_2[Hg(SO_3)_2] + HCl \longrightarrow Na_2[HgCl_4] + 2\ H_2SO_3$$







Sensibilitatea metodei este de 1 µg/ml.In aceste condiţii, metoda este specifică pentru SO_2.

Reactivi

1. Soluţie absorbantă : soluţie o,o5 M de tetracloromercuriat de sodiu sau de potasiu (TCM). Se dizolvă 5,85 g NaCl sau 7,45 g KCl în aproximativ 3oo ml apă distilată. Se adaugă 13,55 g $HgCl_2$, iar după dizolvare o,o7 g EDTA sare disodică şi se completează cu apă la 1ooo ml. Soluţia este stabilă cca.6 luni.

Atenţie ! Soluţia este toxică, conţine 2 % mercur.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. Pararozanilină o,o4 %. Se cântăresc o,o4 g pararozanilină, se aduce într-un balon cotat de loo ml,se adaugă 2o ml apă distilată,se agită şi se lasă în repaus până a doua zi. Se adaugă 6 ml HCl conc.(d=1,19) şi se completează cu apă la semn.Soluţia este stabilă mai mult timp.

3. Formaldehidă o,4 %: se prepară prin diluarea soluţiei de formaldehidă 4o%, în prealabil dozată. Se prepară săptămânal,solu - ţia nu este stabilă.

Dozarea soluţiei de folmaldehidă 4o %

1,ooo g soluţie se diluează într-un balon cotat cu loo ml apă distilată; 5 ml din această soluţie se aduc într-un flacon cu dop rodat,se adaugă 2o ml iod o,1N şi lo ml NaOH N. Se agită, se lasă lo minute,la întuneric,se adaugă 12 ml H_2SO_4 N, 1 ml amidon (I) şi se titrează cu $Na_2S_2O_3$ o,1N de titru cunoscut,până la decolorare.

1 ml iod o,1N corespunde la o,oo15o2 g CH_2O

Observaţie: Pentru stabilizarea soluţiei se adaugă 1o% (g/g) metanol.

4. Soluţie standard stoc: Se dizolvă o,1967 g sulfit de sodiu (Na_2SO_3) sau o,1483 metabisulfit de sodiu ($Na_2S_2O_5$) la balon cotat de loo ml cu apă distilată proaspăt fiartă şi răcită.

Se titrează această soluţie iodometric după următorul procedeu: într-un flacon iodometric se introduc 5 ml iod o,1 N; 1,5 ml H_2SO_4 2o% şi 3 ml soluţie stoc. Se lasă la întuneric lo minute şi se titrează excesul de iod cu $Na_2S_2O_3$ o,1 N, de factor cunoscut.Concentraţia de SO_2 se calculează după relatia:

$$mg\ SO_2/ml = \frac{(5-a) \cdot 3,2}{3} \quad \text{în care:}$$

a= volumul soluţiei de tiosulfat de sodiu o.1 N folosit la titrarea excesului de iod.

5.Solutie standard de lucru: Se prepară prin diluarea soluţiei etalon stoc,astfel ca să se obţină o soluţie cu un conţinut de 5 µg/ml,diluţia făcându-se cu tetracloromercuriat disodic.

Recoltarea probelor

Se aspiră minimum 3 litri de aer cu un debit de 1 litru/minut,printr-un absorbitor conţinând lo ml soluţie absorbantă. In afară de absorbitoarele destinate recoltării de probe,se prevăd încă 2 absorbitoare cu câte lo ml soluţie absorbantă,care se transportă în teren fără a aspira aer prin ele,constituind probele martor.

Modul de lucru

Conţinutul absorbitorului se transvazează într-o eprubetă gradată şi se completează la 1o ml cu soluţie absorbantă.Se adaugă o,5 ml reactiv pararozanilină şi o,5 ml soluţie formaldehidă,agitându-se după fiecare adaus.

In mod similar se prelucrează şi probele martor.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(m)
Standard de lucru ($5\ \mu g\ SO_2/ml$)	o,5	1,o	1,5	2,o	2,5	-
Conc. $\mu g\ SO_2/ml$	2,5	5	7,5	1o	12,5	-
$Na_2[HgCl_4]$ o,o5 M	9,5	9,o	8,5	8,o	7,5	1o,o
Pararozanilină o,o4%			o,5			agitare
Formaldehidă o,4%			o,5			
			agitare,repaus 2o minute			
						λ = 548 nm

După un repaus de 2o minute se măsoară extincţia la spectrofotometrul de tip Spekol la λ = 548 nm sau la fotometrul Pulfrich pe filtrul S 57,în cuva de 1 cm ,în compensaţie cu proba martor.

Curba de standardizare se face între 2,5 şi 12,5 $\mu g\ SO_2$,prin puncte din 2,5 în 2,5, în condiţiile descrise mai sus.

Concentraţia SO_2 din probe se determină prin raportarea valorilor extincţiilor pentru probe la curba standard.

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg SO_2/m^3 aer

$$mg\ SO_2/m^3\ aer = \frac{C}{V}$$ în care :

C = concentraţia SO_2 în μg.

V = volumul de aer recoltat,în litri.

Observaţie

In cazul prezenţei pulberilor din aer,aerul de cercetat este filtrat înainte de a trece prin absorbitor,printr-un filtru de hârtie sau printr-o alonjă umplută cu vată.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru dioxidul de sulf CMA de 1o mg/mc aer.

In unele situaţii apar ca noxe diferiţi compuşi ai sulfului care trebuie determinaţi separat,pentru a se cunoaşte potenţialul nociv al fiecăruia,cu atât mai mult cu cât fiecare dintre aceştia.

POLITECHNICA UNIVERSITY LIBRARY

compuşi are concentraţia maximă admisă diferită.

1. Dozarea dioxidului de sulf şi a „ceţei" de acid sulfuric aflaţi în amestec.

Se aspiră 2o-3o l aer cu un debit de o,25-o,4o l/minut printr-o soluţie de $KClO_3$ 5 %.

Soluţia reţine numai SO_2, oxidându-l la H_2SO_4, care se dozează nefelometric.

Ceaţa de H_2SO_4 nu este reţinută de soluţia de $KClO_3$ şi este captată într-un absorbitor cu şicane (de exemplu, cu bule), conţinând 15 ml soluţie apoasă de saponină. Se iau 3 ml din această soluţie şi se dozează ceaţa de H_2SO_4 nefelometric, ca la SO_2.

2. Dozarea dioxidului de sulf şi a hidrogenului sulfurat aflaţi în amestec.

Se aspiră aerul prin patru absorbitoare montate în serie. Primele două absorbitoare conţin câte 1o ml soluţie de $KClO_3$ 5 %, iar ultimele două, câte 1o ml amestec în părţi egale de H_2O_2 3 % şi NH_4OH 2 %.

Dioxidul de sulf este oxidat cantitativ la sulfat de către soluţia de $KClO_3$, în timp ce H_2S nu este oxidat decât maximum 1-2 %. Hidrogenul sulfurat care trece prin primele două absorbitoare este oxidat de H_2O_2 în mediu amoniacal, până la sulfat, în ultimele două absorbitoare.

Se dozează separat sulfatul format în primele două absorbitoare şi în ultimele două absorbitoare, calculându-se cantitatea de SO_2 şi H_2S corespunzătoare.

3. Dozarea dioxidului de sulf, hidrogenului sulfurat şi a sulfurii de carbon aflaţi în amestec.

Se recoltează volume de aer egale pe reactivi de reţinere diferiţi. Toxicii reţinuţi selectiv pe reactivul corespunzător sunt reduşi cu un curent de hidrogen în prezenţa negrului de platin (catalizator), obţinându-se hidrogen sulfurat care este dozat.

Dioxidul de sulf este reţinut printr-un filtru din granule de cărămidă refractară impregnată cu bioxid de mangan. Materialul de reţinere se prepară impregnând granulele de cărămidă refractară cu soluţie de $KMnO_4$ şi adăugând apoi alcool etilic.

Hidrogenul sulfurat este reţinut pe vată de azbest impregnată cu clorură de argint. Materialul de reţinere se prepară îmbibând vata de azbest într-o soluţie de $AgNO_3$, după care este cufundată într-o soluţie de HCl.

Sulfura de carbon este reţinută pe celit 22 impregnat cu o soluţie alcoolică de KOH o,1 N.

După recoltare, fiecare tub de reţinere este introdus separat într-un aparat de hidrogenare, prin care trece un curent de hidrogen cu un conţinut mic de acid clorhidric. Sulfura de carbon şi dioxidul de sulf sunt reduşi, în aceste condiţii, la hidrogen sulfurat care se dozează colorimetric, prin formare de albastru de metilen.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. DETERMINAREA AMONIACULUI

A. Izolare

Amoniacul sub formă gazoasă (NH_3) sau în aerosoli (NH_4OH) se izolează din aer prin reţinere de soluţii absorbante.

B. Identificare

1. Hârtia îmbibată cu sulfocianură ferică este decolorată de amoniac. Reacţia nu este specifică, deoarece interferă vaporii acizi şi alcalini, ca şi aminele alifatice.

2. Hârtia roşie de turnesol este înălbăstrită de amoniac (vapori).

3. Hârtia îmbibată cu sulfat de cupru se colorează în albastru azur în prezenţa amoniacului.

C. Dozare

Principiu: Amoniacul reacţionează cu reactivul Nessler - tetraiddomercuriatul dipotasic în mediu alcalin şi formează un amestec de proporţii variabile de iodură amido-oximercurică şi triiodură amidomercurică, solubil, de culoare galben-brun, colorimetrabil. Intensitatea culorii soluţiei este proporţională cu cantitatea de amoniac. La concentraţii mari de amoniac se obţine un precipitat brun, insolubil.

$$NH_4OH + 2\,K_2[HgI_4] + 3\,KOH = \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\right]^{+} I^- + 7\,KI + 3H_2O$$

$$NH_3 + 2\,K_2[HgI_4] + KOH = \left[\begin{matrix}I-Hg\\I-Hg\end{matrix}NH_2\right] I^- + 5\,IK + H_2O$$

Sensibilitatea metodei este de 0,1 µg/ml.

Metoda nu este specifică, interferează sărurile de amoniu, unele amine aromatice, unele aldehide, anilina etc.

Reactivi

1. Soluţie absorbantă: acid sulfuric o,o1 N sau apă bidistilată, proaspăt preparată ;

2. Reactiv Nessler : se dizolvă 5o g KI în 5o ml apă bidistilată caldă. Se adaugă, agitând continuu, soluţia saturată de clorură mercurică (25 g $HgCl_2$ în 5o ml apă bidistilată caldă), până ce precipitatul de iodură mercurică format nu se mai dizolvă. Se adaugă aproximativ 2oo ml apă bidistilată şi se lasă în repaus 24 de ore. Se separă supernatantul, se adaugă o soluţie de KOH (15o g KOH dizolvat în 3oo ml apă bidistilată) şi se aduce amestecul la looo ml apă bidistilată. Se adaugă încă 5 ml clorură mercurică şi se lasă în repaus 24 ore. Se decantează supernatantul şi se conservă în sticle brune cu dop de cauciuc.

3. Soluţie standard stoc. Se dizolvă o,3143 g NH_4Cl p.a. (menţinută în prealabil în exsicator cu $CaCl_2$) în looo ml apă bidistilată. 1 ml = o,1 mg NH_3.

Soluţie standard de lucru: Se diluează soluţia standard stoc cu apă bidistilată în proporţie de 1:1oo ; 1 ml = 1 µg NH_3.

Recoltarea probelor

Se aspiră minimum o,5 litri de aer, cu un debit de o,1 l/minut, prin două absorbitoare montate în serie conţinând câte 2 ml soluţie absorbantă.

In afară de microabsorbitoarele destinate recoltării de probe, se prevăd încă două microabsorbitoare cu câte 2 ml soluţie absorbantă, care se transportă în teren, fără a aspira aer prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

Conţinutul microabsorbitoarelor se reuneşte, prin transvazare, într-o eprubetă gradată şi se completează la 1o ml cu soluţie absorbantă. Pentru dozare, se iau în altă eprubetă gradată, 5 ml soluţie, se aduce volumul la 1o ml cu soluţie absorbantă şi se adaugă 1 ml reactiv Nessler.

In mod similar se prelucrează şi probele martor.

După 1o minute, se măsoară extinctia la un spectrofotometru de tip Spekol la λ = 44o nm, în cuva de 1 cm., în compensaţie cu proba martor.

Curba de standardizare se realizează între 2-1o µg NH_3, prin

puncte din 2 în 2, în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Reactivi (ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (1 µg/ml)	2,o	4,o	6,o	8,o	1o,o	-
Concentraţia (µg)	2	4	6	8	1o	-
Apă bidistilată	8,o	6,o	4,o	2,o	-	1o,o
Reactiv Nessler			1,o ml			Se agită
	Repaus 1o'				λ = 44o nm	

Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba standard, apoi se înmulţeşte cu 2 (pentru că s-a lucrat cu 1/2 din soluţia absorbantă), obţinându-se concentraţia, C a NH_3 în µg.

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg NH_3/m^3 aer.

$$mg\ NH_3/m^3\ aer = \frac{C}{V}$$

în care:

C= concentraţia NH_3 în µg ;

V= volumul de aer recoltat, în litri.

Observaţii

1. Pentru a elimina interferenţa sărurilor de amoniu, se filtrează aerul, înainte de a-l trece prin microabsorbitoare, printr-un filtru de hârtie sau o alonjă umplută cu vată.

2. Dacă la adăugarea reactivului Nessler se formează un precipitat, se reia dozarea cu un alicot din probă.

3. Reactivii şi apa folosită la determinarea amoniacului trebuie să fie lipsiţi de amoniac. Distilarea apei se va face în atmosferă lipsită de amoniac.

Normele republicane în vigoare dau pentru CMA valoarea de 3o mg amoniac pe m^3 aer.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8. DETERMINAREA OXIZILOR DE AZOT

A. Izolare

Metodele se referă la determinarea oxizilor de azot (NO_2, N_2O_4 și N_2O_5), sub formă de gaz sau de vapori, din aerul zonelor de muncă sau aerul comunal. Izolarea acestora din aer se realizează prin reținere în soluții absorbante.

B. Identificare

1. Hârtia indicator universal virează în roșu în prezența oxizilor de azot (mediu acid). Reacția este nespecifică.

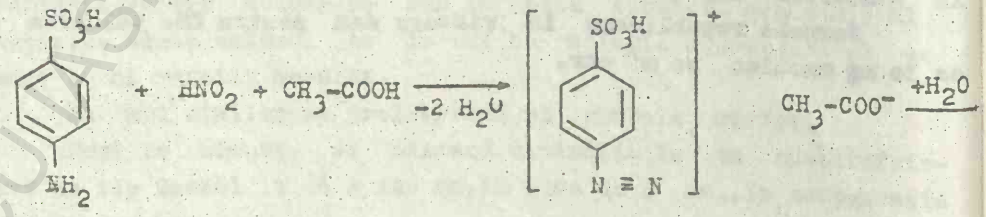
2. Hârtia îmbinată cu iodură de potasiu și amidon este înălbăstrită de oxizii de azot.

3. Reactivul Griesz dă o culoare roz cu oxizii de azot.

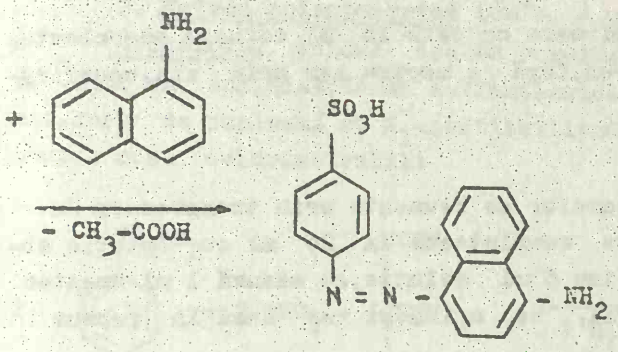
C. Dozare

1. Metoda colorimetrică (cu alfa-naftil-amină)

Principiu : Oxizii superiori ai azotului - NO_2, N_2O_4 - dau cu apa sau hidroxizii, cantități echimolare de HNO_3 și HNO_2. Acidul azotos diazotează acidul sulfanilic și apoi se cuplează cu alfa-naftil-amina - componente ale reactivului Griesz-Ilosvay - dând un compus diazo - roșu stabil, colorimetrabil.



BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Sensibilitatea metodei este de o,1 µg/ml. Metoda nu este specifică, deoarece interferă oxidanţii.

Reactivi

1. Soluţie absorbantă: hidroxid de sodiu o,1 N.

2. Reactiv Griesz I: se dizolvă o,5 g acid sulfanilic în 15o ml acid acetic 15 %.

3. Reactiv Griesz II: se fierb timp de 2 minute o,1 g alfa-naftil-amină în 2o ml apă, se filtrează prin vată şi se aduce lichidul la 15o ml cu acid acetic 15 %.

Reactivii Griesz I şi II se păstrează separat şi se amestecă în volume egale în momentul întrebuinţării. Dacă soluţia de alfa-naftil amină s-a colorat uşor în roz, se adaugă puţină pulbere de zinc pentru decolorare, apoi se decantează, îndepărtând zincul. Reactivii se prepară cu apă bidistilată, proaspăt fiartă şi răcită.

4. Soluţie standard stoc : se dizolvă o,1499 g nitrit de sodiu p.a. într-un balon cotat de looo ml cu apă bidistilată. 1ml din această soluţie conţine loo µg NO_2, însă corespunde la 2oo µg NO_2, deoarece prin reacţia oxizilor de azot cu apă rezultă un amestec din care numai 1/2 este acid azotos, restul fiind acid azotic, care nu dă reacţia de culoare.

5. Soluţia standard de lucru: se obţine prin diluarea o,5 : loo a standardului stoc. 1 ml = 1 µg NO_2.

Recoltarea probelor

Se aspiră 2o l aer, cu un debit de o,25 - o,5o l/min. prin două absorbitoare montate în serie, conţinând câte lo ml soluţie absorbantă. In afară de absorbitoarele destinate recoltării de probe,

se prevăd încă două absorbitoare cu câte 10 ml soluţie absorbantă, care se transportă în teren, fără a aspira aer prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

Conţinutul absorbitoarelor se reuneşte prin transvazare într-o eprubetă gradată şi se completează la 20 ml cu soluţie absorbantă. Pentru dozare se iau 5 ml soluţie, se adaugă 1 ml amestec din reactivii Griesz I şi II, se agită şi se lasă în repaus 10 minute.

In mod similar, se prelucrează şi probele martor.

Se măsoară extincţia la spectrofotometrul de tip Spekol la λ = 500 nm în cuva de 1 cm în comparaţie cu proba martor.

Curba de standardizare se face între 1 şi 5 µg prin puncte din 1 în 1, în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (1 µg/ml)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	-
Conc. µg	1	2	3	4	5	-
NaOH 0,1 N	4,0	3,0	2 ,0	1,0	-	5,0
Griesz I + II	1 ml - agitare					
	repaus 10 minute, λ = 500 nm					

Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba standard apoi se înmulţeşte cu 4 (pentru că s-a lucrat cu 1/4 din soluţia absorbantă) obţinându-se concentraţia C a NO_2 în µg.

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg NO_2/m^3 aer.

$$mg/m^3 = \frac{C}{V}$$ în care : C = concentraţia NO_2 în µg.

V = volumul de aer recoltat în litri.

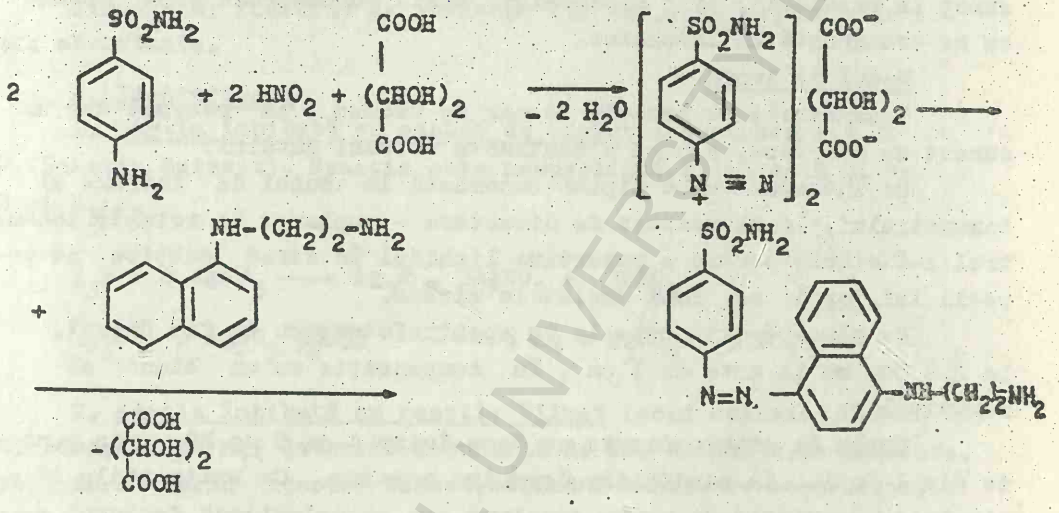
Observaţie

Pentru a exprima rezultatul în N_2O_5 se multiplică rezultatul final cu 1,17 , iar pentru a exprima în procente de volum, se multiplică cu 0,025.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. **Metoda colorimetrică** (cu N_1 - naftiletilendiamină)

Principiu. Acidul azotos rezultat din reacţia oxizilor de azot cu apă, diazotoasă sulfanilamida formând o sare de diazoniu, care se cuplează cu N_1-naftiletilendiamina (NED) formând un compus roşu, colorimetrabil:



Sensibilitatea metodei este de 0,05 µg/ml. Metoda este specifică oxizilor de azot (NO_2, N_2O_4 şi N_2O_5) şi nu este dată de acidul azotic.

Reactivi

1. Reactiv de diazotare-cuplare: într-un mojar se pulverizează şi se amestecă bine 1 g N_1-naftiletilendiamină cu 4 g sulfanilamidă şi 95 g acid tartric. In stare uscată reactivul se conservă bine timp mai îndelungat în flacoane brune, păstrate la întuneric.

La întrebuinţare se dizolvă 1 g din amestecul de mai sus în 100 ml apă. Soluţia obţinută trebuie să fie incoloră sau foarte slab roz; dacă soluţia este colorată, reactivul trebuie refăcut.

2. Soluţia standard stoc: se dizolvă 0,1499 g nitrit de sodiu ($NaNO_2$) p.a. într-un balon cotat de 1000 ml cu apă bidistilată. 1 ml din această soluţie conţine 100 µg NO_2, însă corespunde cu 200 µg NO_2 deoarece prin reacţia oxizilor de azot cu apă rezultă un amestec din care numai 1/2 este acid azotos, restul fiind acid azotic care nu dă reacţia de culoare.

3. Soluţie standard de lucru: se obţine prin diluarea 1: 200 a standardului stoc 1 ml = 1 µg NO_2.

Recoltarea probelor

Aerul este recoltat în tonometre a 250 - 500 ml, calibrate exact în prealabil, prin dislocuirea apei. Tonometrele bine închise se transportă în laborator.

Modul de lucru

Tonometrele cu probele de aer se răcesc la robinet sub un curent de apă rece, pentru a contracta volumul gazului.

Se introduc cu o pipetă racordată la tubul de intrare al tonometrului, 10 ml reactiv de diazotare - cuplare. Se roteşte tonometrul 1-2 minute pentru a repartiza lichidul în strat subţire pe pereţii lui, apoi se lasă cuplat 10 minute.

Se măsoară extincţia la un spectrofotometru de tip Spekol, la λ = 500 nm în cuva de 1 cm, în compensaţie cu un blanc al reactivilor.

Curba de standardizare se face între 1 şi 5 µg NO_2 prin puncte din 1 în 1, în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba standard obţinându-se concentraţia C a oxizilor de azot, în µg.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6
Standard de lucru (1µg/ml)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	-
Conc. µg.	1	2	3	4	5	-
Reactiv de diazotare	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	10,0
agitare - repaus 10 minute						
λ = 500 nm						

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg NO_2/m^3 aer.

mg/m^3 aer = $\frac{C}{V}$ în care : C = concentraţia NO_2 în µg.

V = volumul de aer recoltat, în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru oxizii de azot CMA de 8 mg/m^3 aer, exprimaţi în NO_2.

9. DETERMINAREA HIDROGENULUI FOSFORAT PH_3

A. Izolare

Hidrogenul fosforat se izolează din aer, prin reţinere în soluţii absorbante.

B. Identificare

1. Hârtia îmbibată cu azotat de argint este înnegrită de H_3P (Reacţia Gutzeit). Reacţia este nespecifică, fiind dată şi de H_2S şi H_3As.

$$H_3P + 6\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_3P \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

$$Ag_3P \cdot 3\,AgNO_3 + 3HOH \longrightarrow 6\,Ag + H_3PO_3 + 3HNO_3$$

2. Hârtia îmbibată cu reactiv Wilmet (acid selenios, H_2SeO_3-8%) este înroşită de H_3P datorită depunerii de Se. Se poate, de asemenea, aspira aerul prin reactiv Wilmet, obţinând o culoare roşie. Reacţia este negativă pentru H_3As şi serveşte la diferenţierea acestuia de H_3P.

$$H_3P + 2\,H_2SeO_3 \longrightarrow 2Se + H_3PO_4 + 2H_2O$$

3. Hârtia îmbibată în reactivul Weber este colorată în galben-portocaliu de H_3P. Se îmbibă hârtia cu soluţie 5% de iodură mercurică şi iodură de cadmiu, se usucă şi se tratează cu o picătură de anhidridă acetică. In prezenţa H_3P, hârtia se colorează în galben-portocaliu, iar în prezenţa H_3As, în brun: reacţia servind la diferenţierea celor doi toxici. Se poate, de asemenea, trece aerul prin reactiv, obţinând coloraţiile corespunzătoare. $HgJ_2 + CdJ_2 + (CH_3CO)_2O$

Reacţia nu este interferată de H_2S.

4. Hârtia îmbibată cu clorură mercurică (Reacţia Cribier) se îngălbeneşte în prezenţa hidrogenului fosforat, dar şi în prezenţa hidrogenului arseniat. Culoarea virează spre brun-negru funcţie de concentraţia în toxic.

$$2H_3P + 3HgCl_2 \longrightarrow Hg_3P_2 + 6HCl$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1o. DETERMINAREA HIDROGENULUI ARSENIAT AsH_3

A. Izolare

Hidrogenul arseniat se izolează din aer, prin reţinere în soluţii absorbante.

B. Identificare

1. Hârtia îmbibată cu azotat de argint este înnegrită de H_3As (Reacţia Gutzeit).

$$H_3As + AgNO_3 + H_2O \longrightarrow Ag + H_3AsO_3 + HNO_3$$

Reacţia este nespecifică fiind interferată de H_2S şi H_3P.

2. Hârtia îmbibată cu reactivul Weber (vezi H_3P) se colorează în brun în prezenţa H_3As (Reacţia de diferenţiere de H_3P).

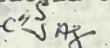
3. Hârtia îmbibată cu reactivul Wilmet (H_2SeO_3-8%) nu dă reacţie cu H_3As.

(Reacţie de diferenţiere de H_3P).

4. Hârtia uscată îmbibată cu $HgCl_2$ sau $HgBr_2$ dă o culoare galben-brun în prezenţa H_3As (Reacţia Cribier) funcţie de concentraţia în H_3As.

$$H_3As + HgCl_2 \longrightarrow As_2Hg_3 + 6HCl$$

5. Reacţia Vasak-Sedicek. Se aspiră aerul printr-o soluţie de dietilditiocarbamat de argint o,5% în piridină, când se formează o coloraţie roz. Reacţia este specifică şi se pretează la dozare.



Reacţia de diferenţiere între H_3As şi H_3P.

Aerul de cercetat se trece prin două vase spălătoare: în primul este reţinut H_3As pe soluţie de acetat de cadmiu formându-se arseniura de cadmiu, Cd_3As_2 (neagră) şi în al doilea vas este reţinut H_3P pe soluţie de acid selenios, H_2SeO_3, formându-se un precipitat roşu.

$$2\,H_3As + 3Cd(CH_3\text{-}COO)_2 \longrightarrow Cd_3As_2 + 6\,CH_3\text{-}COOH$$

$$H_3P + 2H_2SeO_3 \longrightarrow 2Se + H_3PO_4 + 2H_2O$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

11. DETERMINAREA ACETILENEI

A. Izolare

Acetilena sub formă gazcasă se izolează din aer prin aspirare în soluţii absorbante.

B. Identificare

1. Hârtia de filtru îmbibată cu reactiv cupros este colorată în roşu-brun de acetilenă. Reactivul se prepară din 1 g $Cu_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ în 75 ml apă distilată proaspăt fiartă şi răcită şi 25 ml amoniac 10%. Înaintea utilizării se tratează cu o soluţie concentrată de hidroxilamină, până la decolorare.

2. Reacţia cu iodomercuriat de potasiu : prin barbotarea aerului ce conţine acetilenă în reactiv iodomercuriat de potasiu se obţine un precipitat alb. Reactivul se prepară din 25 g iodură de mercur şi 30 g iodură de potasiu la 100 ml apă distilată. Înaintea utilizării se alcalinizează.

C. Dozare

Metoda se referă la determinarea acetilenei (C_2H_2) din aerul zonelor de muncă.

1. Metoda spectrofotometrică (Popa-Armăşescu).

Principiu. Acetilena formează cu ionul cupros un precipitat roşu-brun de acetilură cuproasă (I) care se separă prin centrifugare, apoi se distruge prin oxidare cu acid azotic. Ionul cupric (II) este dozat cu piridină şi sulfocianură (metoda Spacu), când se formează un complex ditiocianato-dipiridino-cupric de culoare verde mazăre sau un precipitat solubil în cloroform, colorimetrabil.

$$HC \equiv CH + Cu_2^{I+}Cl_2 = CuC \equiv C\text{-}Cu^{I+} + 2\,HCl$$

$$2\,HCl + 2\,NH_4OH = 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O$$

$$3\,Cu\text{-}C \equiv C\text{-}Cu^{I+} + 14\,H^{I+}NO_3 = 6\,Cu^{II+}(NO_3)_2 + 2\,N^{II+}O + 4\,H_2O + 3\,C_2H_2$$

$$Cu(NO_3)_2 + 2\,Py + 2\,KSCN = Cu[Py_2(SCN)_2] + 2\,KNO_3$$

Reactivi

1. Soluţie absorbantă : se dizolvă 1 g $Cu_2^{I+}Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ în 75 ml apă distilată proaspăt fiartă şi răcită, apoi se adaugă 25 ml amoniac; înainte de întrebuinţare se decolorează cu o soluţie concen-

trată de clorhidrat de hidroxilemină.

2. Acid azotic (d = 1,42o) ;

3. Piridină proaspăt distilată, incoloră.

4. Sulfocianură de potasiu sau de amoniu 2o % ;

5. Acid cromic 2o % ;

6. Cloroform p.a. ;

7. Standard stoc : se dizolvă 1,918o g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ p.a. într-un balon cotat de 1oo ml, în apă distilată. 1 ml = 1 mg acetilenă.

Standard de lucru: se diluează standardul stoc, 1 : 1o-1 ml = 1oo ug C_2H_2.

Recoltarea probelor

Se montează în serie 3 eprubete (1,2,3), transformate în vase spălătoare prin închidere cu dopuri de cauciuc prevăzute cu două tuburi. In eprubeta 1 se introduc 2 ml acid cromic 2o % pentru a oxida H_2S, H_3P şi H_3As care pot impurifica acetilena. In eprubetele 2 şi 3 se introduc câte 4 ml soluţie absorbantă, pentru reţinerea acetilenei sub formă de acetilură cuproasă, precipitat roşu-brun.

Pentru a evita erorile produse de solvirea acetilenei în apă (solubilitate 1:1) se absoarbe iniţial aerul numai prin eprubeta 1 (cu acid cromic) până la saturarea cu acetilenă şi numai după aceea se montează în circuit eprubetele 2 şi 3 - cu soluţie absorbantă - şi se începe măsurarea volumului de aer aspirat. Se aspiră aer până când în eprubeta 2 apare un precipitat abundent, iar în eprubeta 3 soluţia este limpede.

Modul de lucru (se realizează în două faze).

Faza I. Se centrifughează eprubeta 2 (cu precipitatul de acetilură cuproasă, se spală precipitatul de 3 ori cu câte 1 ml apă distilată, se centrifughează de fiecare dată, îndepărtând apa, pentru eliminarea ionilor de cupru. Se descompune acetilura cuproasă cu 2-3 picături de HNO_3 concentrat, care oxidează Cu^+ la Cu^{2+}. Se aduce soluţia la volum final de 5 ml. Se iau din această soluţie între o,5 şi 2,5 ml (în funcţie de concentratia acetilenei), se aduce la 5,o ml cu apă distilată, apoi se adaugă succesiv două picături de piridină (se obţine culoarea albastră), o,5 ml KSCN 2o % (când se formează precipitatul verde) şi 5 ml cloroform (sau mai mult până la dizolvarea precipitatului). Se agită energic şi se lasă să separe cele două straturi.

Faza II Cu o pipetă de 5 ml uscată, se extrag 2-3 ml din stratul cloroformic (inferior) al fiecărei eprubete din scara etalon şi se aduc în altă serie de eprubete uscate. Se măsoară extinctia fazei cloroformice la un spectrofotometru de tip Spekol la λ =714 nm în cuva de 1 cm cu capac faţă de cloroform.

Curba de standardizare se face între 2o şi 1oo µg C_2H_2 prin puncte din 2o în 2o µg. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba etalon sau se calculează factorul de pantă.

Scara etalon.

Reactivi (ml) / Eprubete cu dop rodat	1	2	3	4	5	6(M)
FAZA I						
Standard de lucru (1oo µg/ml)	o,2	o,4	o,6	o,8	1,o	-
conc µg	2o	4o	6o	8o	1oo	-
Apă distilată	4,8	4,6	4,4	4,2	4,o	-
Piridină		2 picături (apare o coloraţie albastră)				
KSCN 2o %		o,5 ml (apare un precipitat verde-măsăre)				
$CHCl_3$		5,o ml se agită energic până se dizolvă precipitatul, se lasă în repaus pentru separarea celor 2 faze				
FAZA II						
Eprubete uscate cu dop	1	2	3	4	5	
	Se pipetează din faza cloroformică 2-3 ml cu o pipată uscată de 5 ml. Se citesc extincţiile faţă de cloroform (M) la Spekol λ = 714 nm în cuva de 1 cm cu capac					

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg C_2H_2/m_3 în aer.

mg/m^3 aer = $\frac{C}{V}$ în care : C = concentraţia C_2H_2 în µg

V = volumul de aer recoltat, în litri.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12. DETERMINAREA OXIDULUI DE CARBON

Oxidul de carbon din aer

A. Identificare

1. Hârtia îmbibată cu clorură paladoasă este înnegrită de CO. Pentru mărirea sensibilităţii reacţiei, aerul se aspiră cu ajutorul pâlniei Palmer (sau alt dispozitiv similar) în care se găseşte fixată hârtia îmbibată cu $PdCl_2$. Reacţia este interferată de H_2S.

2. Formarea carboxihemoglobinei: aerul este barbotat prin sânge diluat 1/100 şi se cercetează apariţia benzilor caracteristice CoHb (vezi metoda spectroscopică în sânge).

B. Dozare

Metodele se referă la determinarea oxidului de carbon (CO), gazos din aerul zonelor de muncă sau aerul comunal.

Metoda spectrofotometrică (cu clorură paladoasă).

Principiu: Oxidul de carbon reduce clorura paladoasă la paladiu metalic. Deoarece în metodă se foloseşte un exces de clorură paladoasă, aceasta dă cu iodura de potasiu, iodura paladoasă, roşie, colorimetrabilă. Cantitatea de CO intrat în reacţie se obţine prin diferenţă:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2$$

$$PdCl_2 + 2\,KI = PdI_2 + 2KCl$$

Sensibilitatea metodei este de 1 mg/ml. Metoda nu este specifică, fiind interferată de toţi reducătorii din aer (H_2S, SO_2, aldehide, pulberi diverse).

Reactivi

1. Clorura paladoasă, p.a. soluţie 0,1%: se usucă clorura paladoasă într-o etuvă la 105°, timp de o oră şi se lasă în

exicator la întuneric până a doua zi.Se cântăresc o,5 g $PdCl_2$ şi se introduc într-un Erlenmeyer,peste care se adaugă 15o ml apă distilată şi 2,5 ml HCl concentrat.Soluţia se încălzeşte pe baie de apă până la dizolvarea completă a $PdCl_2$.După răcire soluţia se transvazează într-un balon cotat de 5oo ml şi se completează la semn cu apă distilată.Se păstrează în flacoane brune la rece. 1 ml = 1 mg $PdCl_2$.

2. Iodură de potasiu,soluţie 2o%,preparată extemporaneu.

Recoltarea probelor.

Dacă în aerul de analizat nu se găsesc şi alte gaze reducătoare care să interfereze reacţia dintre CO şi $PdCl_2$,ca H_2S,SO_2, aldehide etc.,recoltarea aerului se face prin dislocuire de apă sau cu vas vidat.

In cazul prezenţei acestor gaze,pentru eliminarea lor,se spală în prealabil,trecându-l prin două absorbitoare montate la tubul de intrare a aerului în vasul de recoltare cu dublă tubulură conţinând primul 2o ml NaOH 1o% şi al doilea 2o ml acetat de plumb (Fig.13).

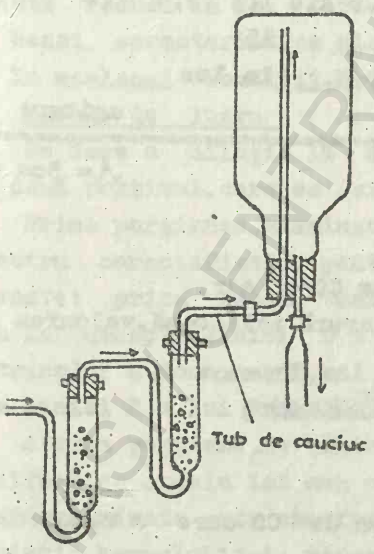


Fig.13.- Instalaţie pentru recoltarea CO din aer prin dislocuire de apă,în cazul prezenţei altor reducători.

Volumul minim de aer pentru o probă este de 1 litru.

Modul de lucru

Vasele cu aerul recoltat se răcesc,fie la gheaţă,pentru a se contracta aerul din interior. Se introduce apoi prin pâlnioară 2 ml soluţie de clorură paladoasă exact măsuraţi. Se spală pâlnioara de 3 ori cu câte 1-2 ml apă care se introduc tot în vas.Este de menţionat că introducerea soluţiei de $PdCl_2$ şi a apei trebuie făcută cu atenţie pentru a nu introduce aer din exterior de aceea,se lasă totdeauna în pâlnioară puţină soluţie sau apă ca supapă de siguranţă.

Vasul de recoltare,se lasă să stea la întuneric până a doua zi (sau minimum 4 ore) agitându-se din când în când.

Dacă în vas s-a format o oglindă de paladiu metalic şi soluţia este complet decolorată - ceea ce denotă reducerea completă a $PdCl_2$ se mai adaugă 1 ml soluţie $PdCl_2$ şi se lasă din nou în repaus 4 ore.

După acest timp se scoate dopul vasului şi se filtrează conţinutul într-un balon cotat de 100 ml. Vasul şi pâlnioara se spală cu 50 ml apă care se trece cantitativ tot în balonul cotat. Se adaugă apoi 15 ml soluţie KI 20% tot prin filtru şi se completează balonul cotat, spălându-se filtrul cu apă, la semn.

Se măsoară extincţia la un spectrofotometru de tip Spekol, la λ = 500 nm, în cuva de 1 cm, faţă de o probă martor.

Curba de standardizare se face între 1 şi 2 mg $PdCl_2$, prin puncte din 0,5 în 0,5 mg., în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Reactivi(ml) / Balon cotat (100 ml)	1	2	3	4	5 (M)
Soluţie $PdCl_2$ (1 mg/ml)	0,5	1,0	1,5	2,0	-
conc. mg.	0,5	1,0	1,5	2,0	-
KI 20%	15				
Apă distilată	la 100				
	agitare				

λ = 500 nm

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg CO/m^3 aer.

Se calculează excesul de clorură paladoasă, valoarea „a":

$$a = E \cdot A$$

în care :

a = mg $PdCl_2$ nereacţionată (excesul) ;

E = extincţia citită ;

A = factorul de pantă.

Se calculează apoi cantitatea de CO care a redus clorura paladoasă:

$$mg\ CO/m^3 aer = \frac{(n-a) \times 0,1 \times 1000}{V}$$

sau :

$$ml\ CO/m^3 aer = \frac{(n-a) \times 0,1261 \times 1000}{V}$$

în care :

n = cantitatea de $PdCl_2$ folosită inițial ;

V = volumul de aer recoltat în litri ;

1 mg $PdCl_2$ este redus de o,1261 ml CO(la 0° și 760 mm presiune) ;

o,1261 ml CO = o,1 mg CO.

Observații:

- Recoltarea probelor de aer se poate efectua și prin aspirarea aerului într-un balon vidat care conține o fiolă de 2 ml $PdCl_2$ și care după recoltare se sparge prin agitarea flaconului, punându-se astfel reactivul în contact cu aerul recoltat, apoi se continuă analiza ca mai sus.

Normele republicane în vigoare fiind pentru oxidul de carbon CMA = 3o mg/ mc aer.

Oxidul de carbon din sânge

Metoda spectroscopică

Principiu: Oxihemoglobina și carboxihemoglobina dau spectre de absorbție, constituite fiecare din câte două benzi asemănătoare, însă ușor deplasate una față de alta. Prin tratare cu un reducător - hidrosulfit, polisulfură, clorură stanoasă, etc.- numai HbO_2 este redusă la Hb, fapt constatat prin dispariția celor două benzi caracteristice ale HbO_2 și apariția benzii de absorbție a Hb. In aceleași condiții, HbCO își păstrează cele două benzi.

Modul de lucru

Se face o diluție 1% din sânge, cu apă distilată și se divide în două porțiuni, care se examinează la spectroscop.

Prima porțiune, examinată ca atare la spectroscop, prezintă un spectru caractefistic pentru oxihemoglobină și anume, două benzi întunecate: prima bandă, mai îngustă, în zona galbenă, la 57o mμ la dreapta liniei D a lui Fraunenhofer (85-9o gradații micrometrice) ; a doua bandă, mai largă, în zona verde, la 538 mμ, la stânga liniei E a lui Fraunenhofer (95-1o5 gradații micrometrice).

A doua porțiune de lichid este tratată cuccâteva picături de polisulfură de amoniu 1o% sau câteva cristale de hidrosulfit și după câteva minute este examinată spectroscopic: apare spectrul caracteristic hemoglobinei reduse, deoarece HbO_2 a cedat oxigenul reducătorului. Spectrul este format dintr-o singură bandă întunecată (banda Stokes) ale cărei margini nu sunt perfect delimitate, amplasată între liniile D și E ale lui Fraunenhofer.

Dacă sângele conține oxid de carbon se observă la spectro-

scop două benzi asemănătoare celor ale HbO_2, însă uşor deplasate în domeniul verde. La tratarea cu un reducător, aceste două benzi nu dispar spre a se forma banda Stokes şi această comportare este caracteristică carboxihemoglobinei (Fig.14).

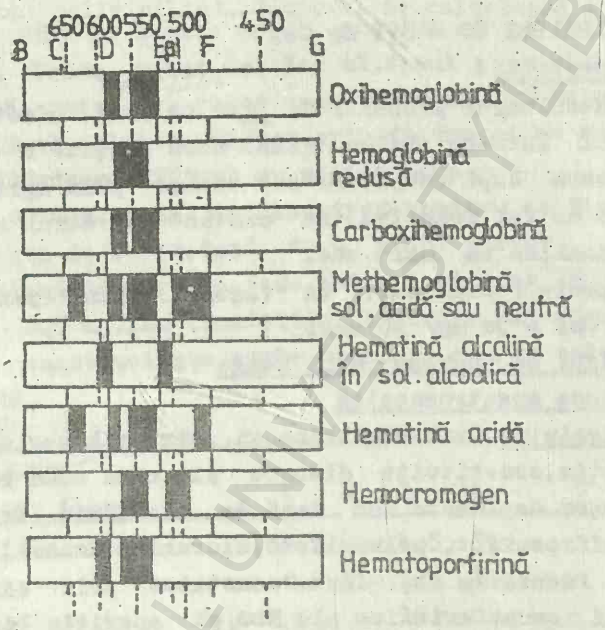


Fig.14.- Spectre de absorbţie ale HbO_2, Hb, CoHb, MetHb şi a derivaţiilor lor.

Oxihemoglobina, hemoglobina şi carboxihemoglobina pot fi decelate numai în sângele proaspăt.

Metoda spectroscopică prezintă o mare sensibilitate şi este indicată pentru identificarea sigură a oxidului de carbon, cu condiţia ca sângele să nu fie putrefiat şi să conţină minimum 3 vol% CO/100 ml sânge.

2. Metoda Wolf

Metoda se bazează pe proprietatea $HbCO_2$ de a coagula complet la pH = 5,0 - 5,1 şi t= 55°, lichidul rămânând incolor. În aceste condiţii, COHb nu coagulează şi lichidul rămâne colorat.

Soluţia tampon pH = 5,0 - 5,1 : se ia un volum soluţie acid acetic 5 N (300 g %o) şi 3 volume de soluţie de $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ 3N (408 g %o).

Se diluează 1 ml sânge cu 4 ml apă distilată şi se filtrea-

ză. La 1 ml filtrat se adaugă 4 ml soluţie tampon, se omogenizează, se închide eprubeta şi se menţine 5 minute pe baie de apă la 55°.

In aceste condiţii HbO_2 coagulează complet, iar lichidul rămâne incolor dacă nu conţine COHb; în caz contrar, lichidul este roz. Se verifică spectroscopic natura culorii roşii, prin poziţia benzilor, înainte şi după reducere cu hidrosulfit.

Metoda poate fi utilizată şi pentru dozare.

Determinarea carboxihemoglobinei

Principiu: CO legat de Hb în complexul COHb este eliberat din complex la tratarea sângelui cu un hemolizant (saponină, digitonină) şi un oxidant (fericianură de potasiu):

$$COHb \xrightarrow[\text{fericianură}]{\text{saponină}} Hb_1 + CO$$

Operaţia se execută într-o celulă de microdifuzie în care se găseşte o cantitate cunoscută de clorură paladoasă, redusă stoechiometric de CO eliberat din sânge, ceea ce permite calcularea CO prin dozarea excesului de clorură paladoasă şi indirect carboxihemoglobina corespunzătoare.

Metoda se pretează numai pentru sângele proaspăt.

In condiţiile normale (în atmosfera obişnuită a oraşelor) se găsesc în sânge până la 1,5 % COHb la nefumători şi până la 8-lo % COHb la fumători. Simptome clinice de intoxicaţie apar în general când proporţia de COHb din sânge depăşeşte 15 %.

Reactivi şi aparatură

1. Clorura paladoasă ($PdCl_2$) soluţie standard 1 ml = 1,0 mg $PdCl_2$. Se dizolvă o,looo g clorură paladoasă în o,5 ml HCl d= 1,19 şi 5 ml apă, încălzind în baia la fierbere până la dizolvare completă. Se trece cantitativ soluţia într-un balon cotat de loo ml şi se aduce la semn cu apă distilată. Soluţia se conservă la întuneric şi la rece.

2. Hemolizant - fericianură: se dizolvă 1 g fericianură de potasiu şi 1 g saponină în loo ml apă. Se prepară extemporaneu.

3. Iodură de potasiu, soluţie 2o% . Se prepară extemporaneu.

4.- Celula de microdifuzie. Este un recipient de sticlă cu două compartimente: unul central, cilindric (C) şi altul periferic, inelar (B). Celula se închide ermetic cu o placă de sticlă şlefuită (celula Conway) sau cu un dop şlefuit (celula Mezincescu) (Fig.15).

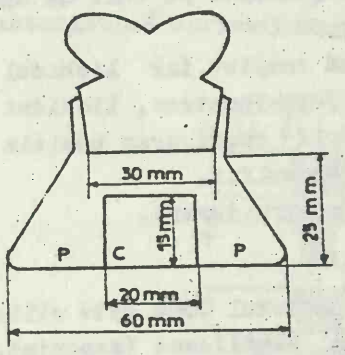


Fig.15.- Celulă Mezincescu

Recoltarea probelor

Se recoltează 2-5 ml sânge venos într-un tub mic (care să se umple complet cu sânge) conţinând 10 mg oxalat de potasiu pulbere şi o bilă de sticlă.

Se astupă tubul cu un dop de cauciuc sau plastic, fără a include aer şi se omogenizează răsturnând tubul de 10-15 ori, fără a scutura. Probele astfel pregătite pot fi păstrate la rece până la 24 ore fără pierdere de COHb.

Difuzia

Se pipetează exact 1,0 ml clorură paladoasă standard în compartimentul central al celulei şi 5 ml hemolizant-feriacianură în compartimentul periferic. Se pipetează apoi în compartimentul periferic exact 1,0 ml sânge bine omogenizat şi se închide imediat celula. Capsula sau dopul se ung cu vaselină sau, preferabil cu pastă de silicon.

Se amestecă lichidul din compartimentul periferic, rotind cu precauţie celula ţinută orizontal (să nu treacă lichid dintr-un compartiment într-altul). Se lasă celule la întuneric până a doua zi sau minimum 6 ore).

Odată cu seria de probe se prevede o celulă marter în care se pun numai reactivi, fără sânge şi se tratează la fel cu probele.

Dozarea spectrofotometrică

Se deschide celula şi se pipetează cu grijă lichidul din compartimentul central, trecându-l într-un balon cotat de 50 ml, printr-un filtru mic. Se spală compartimentul central de 5-6 ori cu câte 1 ml apă (luat cu aceeaşi pipetă) care se trece tot în balon, prin acelaşi filtru. Se adaugă în balon 10 ml iodură de potasiu şi se aduce la semn cu apă.

Se execută aceleaşi operaţii pentru celula - standard.

Se măsoară extincţia probelor (E_p) şi a standardului (E_s) la λ = 5oo nm în cuva de 1 cm., în compensaţie cu o probă conţinând 1o ml KI 2o% la 5o ml apă.

Calcul

1 mg $PdCl_2$ este redus de o,1261 ml CO, degajat din o,o941 g COHb. Notând cu E_p extincţia probei şi cu E_s extincţia standardului, clorura paladoasă redusă este :

$$n \text{ mg } PdCl_2 \text{ redus} = \frac{E_s - E_p}{E_s}$$

Proba fiind de 1 ml sânge, conţinutul de CO în ml/1oo ml sânge este:

ml CO/1oo ml sânge = n . o,1261 . 1oo

g COHb/1oo ml sânge = n . o,o941 . 1oo

Pentru a exprima rezultatul în COHb din hemoglobina totală, se determină, din aceeaşi recoltare de sânge, hemoglobina totală şi se face raportul:

$$\text{COHb din Hb totală} = \frac{\text{g COHb/1oo ml sânge}}{\text{g Hb totală/1oo ml sânge}} \text{ \% 1oo}$$

Determinarea spectrofotometrică a hemoglobinei totale

Metoda se referă la determinarea hemoglobinei totale din probe de sânge.

Principiu: Hemoglobina se transformă în cianhemoglobină stabilă şi cu coeficient molar de extincţie specific. Concentratia hemoglobinei se obţine prin măsurarea extinctiei la λ = 54o nm a unei soluţii de hemoglobină transformată în cianhemoglobină.

Valorile normale sunt:

- pentru bărbaţi : 14-16,5 g hemoglobină/1oo ml sânge.
- pentru femei : 13-16 g hemoglobină/1oo ml sânge.

Reactivi

1. Soluţie Drabkin: se dizolvă succesiv : o,o5 g cianură de potasiu, o,2 g fericianură de potasiu şi o,14 g fosfat monopotasic (KH_2PO_4) în 1ooo ml apă. Se adaugă o,5 g saponină şi se amestecă. Soluţia se conservă indefinit, în sticlă brună şi la rece.

Modul de lucru

Se măsoară într-o eprubetă exact 5,o ml soluţie Drabkin. Se

introduce o,o2 ml sânge omogenizat, cu ajutorul pipetei de hemoglobină, apălând pipeta de 3 ori cu soluţia din eprubetă. Se amestecă fără a scutura. Se poate lucra şi măsurând o,2 ml sânge în balon cotat de 5o ml, aducând la semn cu soluţie Drabkin.

Se măsoară, după lo minute, extincţia soluţiei de sânge (diluţia o,o2/5,o2) la λ=54o nm (exact) în cuva de 1 cm., în compensaţie cu soluţie Drabkin.

Calcul

Greutatea moleculară a hemoglobinei fiind de 16114, iar coeficientul de extincţie molar la 54o nm, $K^{54o} = 11 \cdot 10^{-3}$, se deduce :

$$g\ Hb\ totală/100\ ml\ sânge = E^{54o} \cdot \frac{16114}{11000} \cdot 10^{-1} \cdot \frac{5,o2}{o,o2}$$

Efectuând calculul numeric, rezultă că:

$$g\ Hb\ totală/100\ ml\ sânge = E^{54o} \cdot 36,8$$

Dacă se lucrează cu o,2 ml sânge, diluat la 5o ml cu soluţie Drabkin, formula devine:

$$g\ Hb\ totală/100\ ml\ sânge = E^{54o} \cdot 36,6$$

Observaţii:

1. Determinarea COHb şi Hb totale se efectuează din acelaşi probă de sânge.

2. Determinarea nu se poate face dacă proba de sânge este coagulată.

Interpretarea rezultatelor

Se consideră intoxicaţie cronică oxicarbonemie peste 1 ml/100 ml sânge (la analize repetate) şi intoxicaţie acută, la valori peste 3 ml/100 ml sânge; în comele oxicarbonice se regăsesc 6-10 ml/100 ml sânge (rezultatele sunt valabile numai dacă s-a făcut dozarea în primele 3 ore de la intoxicare).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV. DETERMINAREA TOXICILOR VOLATILI

METODE GENERALE DE IZOLARE

Toxicii volatili pot fi izolaţi din proba de analizat - produse industriale, lichide biologice, organe, alimente, băuturi, ape reziduale etc. - în funcţie de caracteristicile toxicului, prin :

1. distilare, când toxicul are punctul de fierbere sub 100°;
2. antrenare cu vapori, când punctul de fierbere este superior punctului de fierbere a apei, sau când produsul se descompune la temperatura sa de fierbere;
3. antrenare cu un curent de aer, urmată de analiză chimică curentă sau de gazcromatografie;
4. simplă difuzie, la produşii uşor volatili (de exemplu etanolul).

1. Distilarea

Se folosesc instalaţii (Fig.16) adaptate pentru micro sau macrodistilare, în funcţie de cantitatea de produs de analizat.

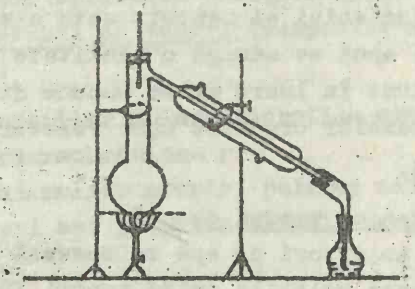


Fig.16. Dispozitiv pentru distilarea toxicilor volatili.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spre a evita pierderile de toxic, capătul refrigerentului este introdus în lichidul de colectare, iar în cazul toxicilor foarte volatili, recipientul de colectare este menţinut în gheaţă. Eventuala fosforescenţă a distilatului este sesizată prin acoperirea refrigerentului cu o carcasă colorată în negru, prevăzută cu un orificiu de observare.

Incălzirea se face direct pe sită, pe plită electrică sau, preferabil, într-o baie de clorură de calciu 4o % la temperatura de 1o5-11o°, evitându-se descompunerea prin piroliză a produsului, precum şi apariţia unor compuşi neoformaţi (de ex. HCN), rezultaţi din descompunerea substanţei organice. Spumarea este împiedicată prin adăugare în balonul de distilare, de ulei de parafină, silicon sau parafină solidă; se va evita utilizarea alcoolului octilic.

In cadrul unei analize generale - când toxicul este necunoscut sunt necesare două distilări: prima distilare se realizează în mediu acid, când se separă toxicii volatili acizi şi neutri, a doua în mediu alcalin, când se separă toxicii volatili alcalini.

a) <u>Distilarea în mediu acid</u>. Produsul de analizat solid (în mod obişnuit 5o-5oo g) este omogenizat prin mijloace adecvate, apoi tratat cu o cantitate dublă de apă distilată, acidulat cu acid tartric sau sulfuric diluat şi supus distilării. Se culege o cantitate de distilat aproape egală cu volumul de apă adăugat. Distilatul se concentrează prin două redistilări succesive, până la un volum final de 2o-25 ml. Produsul de analizat lichid se supune distilării ca atare, după ce în prealabil a fost tratat cu acid. In ambele cazuri, distilarea poate fi oprită atunci când în distilatul cules reacţia pentru toxicul cercetat este negativă.

b) <u>Distilarea în mediu alcalin</u>. Produsul rămas în balon, după distilarea toxicilor acizi şi neutri, este alcalinizat cu MgO solid sau cu Na_2CO_3 1o%; apoi se adaugă o cantitate de apă, dublă faţă de produsul iniţial luat în lucru şi se supune distilării. Pentru a evita pierderile bazelor organice uşor volatile, distilatul este cules în H_2SO_4 o,1 N.

2. <u>Antrenarea cu vapori de apă</u>

Antrenarea cu vapori de apă se bazează pe faptul că un amestec de două substanţe volatile emite vapori în cantităţi direct proporţionale cu tensiunea de vapori proprie fiecărei substanţe. Prin încălzire, tensiunea de vapori a fiecărei substanţe creşte, indepen-

dent de cealaltă. Când tensiunea de vapori a amestecului egalează presiunea atmosferei, amestecul începe să fiarbă şi substanţele distilă.Deoarece suma tensiunilor de vapori a componentelor amestecului este egală cu presiunea atmosferică, fiecare component distilă la o temperatură inferioară faţă de propria sa temperatură de fierbere. Pe baza acestui considerant, antrenarea cu vapori este obligatorie pentru izolarea :

- substanţelor cu puncte de fierbere ridicate (peste 100°);
- substanţelor nestabile la punctul de fierbere (de ex,plumbtetraetilul).

Substanţele antrenabile cu vapori de apă se împart în :

- substanţe insolubile în apă, a căror tensiune de vapori nu este influenţată de prezenţa apei (de ex.hidrocarburi);
- substanţe solubile în apă,a căror tensiune de vapori este micşorată de prezenţa apei (acizi,alcooli, fenoli, amine).

La antrenarea substanţelor insolubile în apă,tensiunea de vapori este direct proporţională cu concentraţia şi invers proporţională cu masa moleculară :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{C_1 \cdot M_2}{C_2 \cdot M_1} \qquad (1)$$

în care :

P_1 şi P_2 = tensiunea de vapori a substanţei organice şi a apei în fază de vapori :

C_1 şi C_2 = concentraţia substanţei organice şi a apei în fază de vapori;

M_1 şi M_2 = masa moleculară a substanţei organice şi a apei.

La antrenarea subatamţelor solubile în apă intervin şi alţi factori, ceea ce exclude aplicarea relaţiei (1).

Micşorarea tensiunii de vapori (respectiv scăderea antrenabilităţii) se datoreşte:

- prezenţei grupărilor polare hidrofile care formează cu apa hidraţi şi asocieri intermoleculare ;
- prezenţa a mai multor grupări polare: astfel, para-nitrofenolul este de 388 de ori mai puţin antrenabil decât fenolul,datorită adausului grupării NO_2.

Mărirea tensiunii de vapori (respectiv creşterea antrenabilităţii) depinde de :

- creşterea masei moleculare în seriile omologe, în general

alungirea lanţului alifatic, ceea ce micşorează polaritatea;

- prezenţa grupărilor disubstituite în poziţia orto; aceste substanţe, spre deosebire de izomerii meta- şi para-, îşi neutralizează polaritatea celor doi substituenţi din orto- prin legături de hidrogen, dând complecşi interni şi micşorându-se capacitatea de hidratare;

- adăugarea de săruri minerale neutre sau inerte, care ridică punctul de fierbere a amestecului, mărind cantitatea substanţei de antrenat în faza de vapori; pe de altă parte, sarea neutră scade gradul de hidratare a grupărilor polare din compusul de antrenat;

- folosirea de vapori supraîncălziţi, dacă substanţele sunt termostabile, tensioactive şi au punct de fierbere ridicat.

Antrenarea cu vapori de apă este perturbată în cazul formării de amestecuri azeotrope: care sunt amestecuri de concentraţie fixă, cu punct de fierbere mai scăzut decât punctul de fierbere a fiecărui component în parte.

Pentru antrenarea cu vapori, se folosesc dispozitive diferite; un model este prezentat în figura 17.

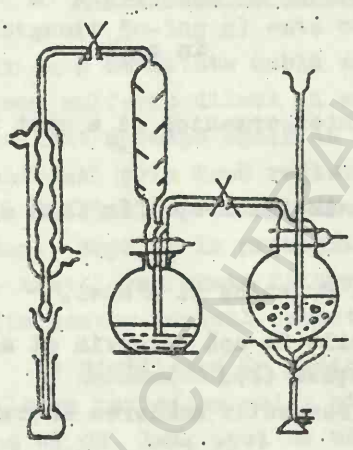


Fig.17.Dispozitiv pentru antrenarea cu vapori a toxicilor volatili.

Produsul de analizat omogenizat este introdus în balonul de entrenare (B), tratat cu un volum egal, de apă distilată şi acidulat. După conectarea balonului la generatorul de vapori (A) şi la refrigerent, se supune antrenării până când condensul nu mai dă reacţie pozitivă pentru toxicul cercetat. După răcire, produsul rămas în balonul de antrenare este alcalinizat şi supus unei noi antrenări pentru separarea toxicilor volatili bazici, care sunt colectaţi în H_2SO_4 o,1 N.

Toxicul din condens poate fi identificat şi dozat în lichidul catare sau în reziduul rezultat de la evaporarea unui solvent organic cu care a fost epuizat condensul. Evaporarea solventului se realizează pe baie de apă (când toxicul este termostabil sau are volatilitate redusă) şi prin distilare directă sau în vid (când toxicul este termolabil sau foarte volatil).

3. Antrenarea cu un curent de aer

In cazuri speciale (separarea benzenului şi a acidului cianhidric din sânge, a hidrocarburilor aromatice din organe, a sulfurii de carbon din cereale etc.) se poate folosi antrenarea cu un curent de aer.

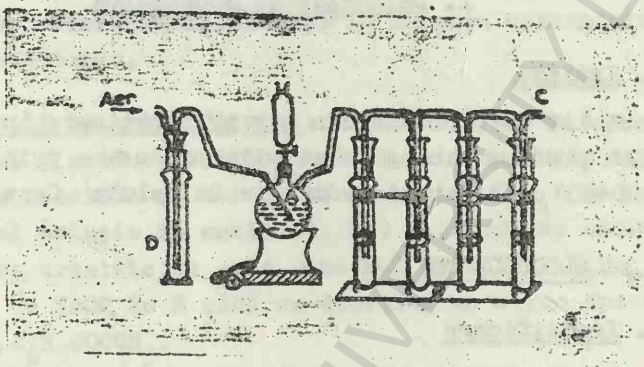


Fig. 18 - Instalaţie pentru antrenare cu un curent de aer a toxicilor volatili

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. DETERMINAREA ALCOOLILOR

A. Izolare

Alcoolii se izolează din aer prin reţinere în soluţii adecvate, iar din produse biologice şi alte produse - prin distilare, antrenare cu aer cald sau microdifuzie în celule Conway sau Mezincescu.

1.1. ALCOOLUL METILIC

B. Identificare

1. Reacţia Kolthoff-Denigès : la 2 ml soluţie de analizat se adaugă 1 ml acid fosforic 25 % şi o,5 ml $KMnO_4$ 2 %. După lo minute se distruge excesul de $KMnO_4$ cu perhidrol 12 % (v/v) sau cu sulfit de sodiu 15 % adăugat cu picătura până la decolorarea soluţiei, evitând excesul de perhidrol sau sulfit. In lichid se identifică formaldehida (vezi formaldehida).

$$5\ CH_3OH + 2\ KMnO_4 + 4\ H_3PO_4 = 5\ HCHO + 2\ MnHPO_4 + 2\ KH_2PO_4 + 8\ H_2O$$

$$2\ KMnO_4 + 5\ Na_2SO_3 + 4\ H_3PO_4 = 5\ Na_2SO_4 + 2\ MnHPO_4 + 2\ KH_2PO_4 + 3\ H_2O$$

In cazul prezenţei concomitente a formaldehidei, aceasta se îndepărtează astfel: se tratează lo ml soluţie de analizat cu 5 ml $AgNO_3$ lo % şi 5 ml NaOH 3o %. Se încălzeşte cu refrigerent ascendent timp de 3o minute şi se distilă. Formaldehida se oxidează la acid formic, care nu distilă, şi, concomitent, Ag_2O se reduce la Ag metalic (oglindă de argint) :

$$AgNO_3 + NaOH = AgOH + NaNO_3$$

$$2\ AgOH = Ag_2O + H_2O$$

$$HCHO + Ag_2O = HCOOH + 2\ Ag$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

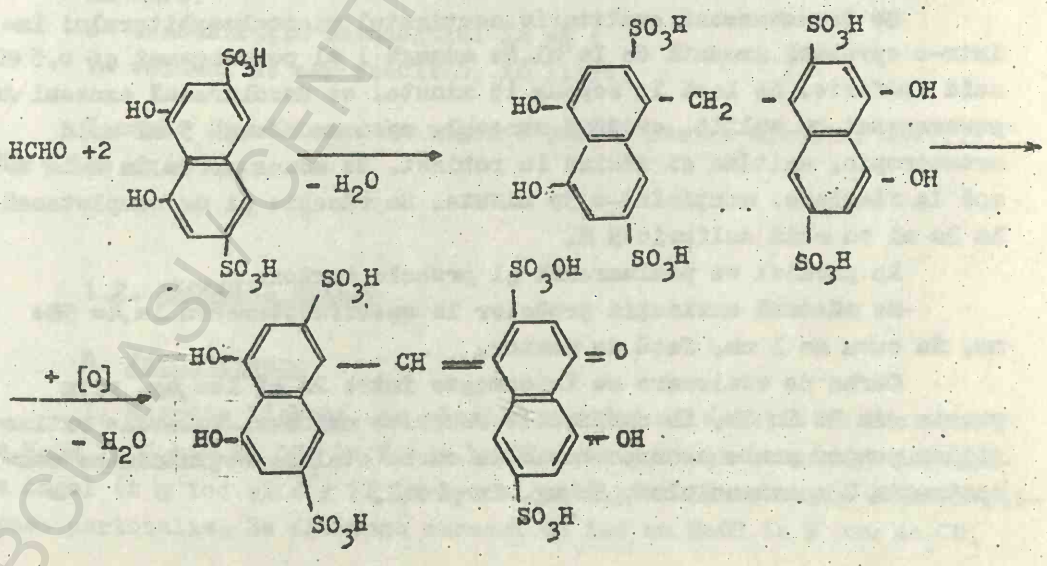
In cazul identificării metanolului în sânge se procedează astfel: se tratează 2 ml sânge cu 2 ml acid tricloracetic 2o %, se centrifughează şi peste 1 ml supernatant se adaugă o,2 ml $KMnO_4$ 1 % şi o,1 ml acid fosforic 85 %. Se agită 1 minut, se reduce excesul de $KMnO_4$ cu câteva cristale de bisulfit de sodiu. Se adaugă 1 ml acid cromotropic 1 % în acid sulfuric conc. şi apoi, cu grijă, 1 ml acid sulfuric conc. La zona de contact a fazelor se observă un inel violet, iar la agitare, coloraţia difuzează. In absenţa metanolului, apare o coloraţie brun-deschis.

2. Reacţii de esterificare : a) Se încălzeşte 1 ml soluţie de analizat cu o,1 g acid salicilic şi 1 ml acid sulfuric conc.: se dezvoltă un miros specific de salicilat de metil, $C_6H_4(OH)COOCH_3$; b) Se adaugă, la 2 ml soluţie de analizat, 2-3 picături de clorură de benzil (sau câteva cristale de acid benzoic) şi o,5 ml H_2SO_4 conc. Se neutralizează cu NaOH 2o % când se dezvoltă un miros specific de benzoat de metil, $C_6H_5COOCH_3$.

C. Dozare: Metoda spectrofotometrică cu acid cromotropic pentru metanol

Principiu

Metanolul este oxidat la formaldehidă. Acesta este tratată cu acid cromotropic (acid 1,8-dihidroxinaftalen,3,6-disulfonic) în mediu acid, când se obţine un compus violet, colorimetrabil :



Sensibilitatea reacţiei este de 1 µg/ml.

Reactivi

1. Soluţie absorbantă : apă distilată ;
2. Permanganat de potasiu, soluţie 2 % ;
3. Acid fosforic 5o % ;
4. Sulfit de sodiu , soluţie saturată ;
5. Acid cromotropic, soluţie 5 % proaspăt preparată.

In momentul întrebuinţării, se diluiază 5 ml la 1oo ml acid sulfuric 15 N.

6. Acid sulfuric 9 M.
7. Soluţie etalon de metanol : se cântăreşte un balon cotat de 5o ml conţinând cca. 15 ml apă, se introduc 4-5 picături metanol pur şi se recântăreşte;diferenţa reprezintă cantitatea de metanol.Se aduce la semn cu apă. Se prepară o soluţie etalon, astfel ca soluţia să conţină 1 ml = o,1 mg = 1oo µg.

Recoltarea probelor

Se aspiră minimum 1 litru aer, cu un debit de o,2 litri/minut, printr-un microabsorbitor conţinând 2 ml apă distilată.

In afară de microabsorbitoarele destinate recoltării de probe, se prevăd încă două, cu câte 2 ml apă distilată, care se transportă în teren fără a aspira aer prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

Se transvazează cantitativ conţinutul microabsorbitorului într-o eprubetă gradată de 1o ml.Se adaugă 1 ml permanganat şi o,5 ml acid fosforic. Se lasă în repaus 15 minute, se decolorează excesul de permanganat cu sulfit, evitând excesul, apoi se adaugă 5 ml acid cromotropic, agitând şi răcind la robinet. Se aduce proba în baia de apă la fierbere, menţinînd-o 3o minute. Se răceşte şi se completează la 1o ml cu acid sulfuric 9 M.

In paralel se prelucrează şi probele martor.

Se măsoară extincţia probelor la spectrofotometru la λ = 58o nm, în cuva de 1 cm, faţă de martor.

Curba de etalonare se întocmeşte între 2o şi 1oo µg. prin puncte din 2o în 2o, în condiţiile descrise mai sus. Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba etalon, obţinându-se concentraţia C a metanolului, în µg. în probă.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6
Standard de lucru (loo µg/ml)	o,2	o,4	o,6	o,8	1,o	-
Conc. µg	2o	4o	6o	8o	loo	-
Apă distilată	1,8	1,6	1,4	1,2	1,o	2,o
$KMnO_4$ 2 %	1,o se agită					
H_3PO_4 5 %	o,5 se agită 15' repaus					
Na_2SO_3 sol.saturată	picătură cu picătură până la decolorare					
Acid cromotrofic	5,o se menţin eprubetele 3o' în BM în fierbere, se răcesc imediat.					
H_2SO_4 9 M.	- până la lo ml -					

λ = 58o nm

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg metanol/m^3 aer :

$$mg.metanol/m^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

în care:

C= concentraţia metanolului în µg ;

V= volumul de aer recoltat, în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru alcoolul metilic CMA = loo mg/m^3 aer.

1.2. ALCOOLUL ETILIC

B. Identificare

1. Reacţia Lieben: se alcalinizează 2 ml soluţie de analizat cu NaOH lo % sau Na_2CO_3 lo %, se încălzeşte uşor şi se adaugă soluţiile Lugol (4 g iod şi 4 g KI la loo ml apă) până la apariţia culorii galbene- portocalie. Se distruge excesul de iod cu NaOH lo % sau Na_2CO_3

lo %, când apare opalescenţă şi miros de iodoform, caracteristic, sau chiar precipitat galben cu forme caracteristice la microscop (la concentraţii mari de etanol) :

$$C_2H_5OH + I_2 + 2\ NaOH = CH_3CHO + 2\ NaI + 2\ H_2O$$

$$CH_3CHO + 3\ I_2 + 3\ NaOH = CI_3CHO + 3\ NaI + 3\ H_2O$$

$$CI_3CHO + NaOH = CHI_3 + HCOONa$$

Reacţia este sensibilă, dar nespecifică, fiind dată şi de acetonă şi metiletilcetonă, precum şi de acetaldehidă. Diferenţierea cetonelor de etanol şi acetaldehidă se realizează, dacă soluţia de analizat este alcalinizată cu amoniac în loc de NaOH, după care se adaugă soluţia Lugol. In prezenţa etanolului şi a acetaldehidei apare un precipitat cenuşiu-negru de iodură de azot, pe când acetona, în aceleaşi condiţii, dezvoltă miros de iodoform.

2 <u>Reacţia xantogenaţilor</u>: la 2 ml soluţie de analizat se adaugă o granulă de KOH se agită şi se încălzeşte uşor, se acidulează slab cu acid acetic 1 %, se adaugă câteva picături de sulfură de carbon şi 2-5 picături sulfat de cupru 5 %. Se formează iniţial un precipitat negru de xantogenat cupric, care trece prin dismutaţie în xantogenat cupros, galben.

$$2\ C_2H_5\text{-}OK + 2\ CS_2 \longrightarrow 2\ C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}SK \xrightarrow{CuSO_4} (C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S)_2Cu$$

negru

$$2\ (C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S)_2Cu \longrightarrow (C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S\text{-}Cu)_2 + (C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S)_2$$

galben

3. <u>Reducerea bicromatului</u>: se tratează 2 ml soluţie de analizat cu câteva picături $K_2Cr_2O_7$ 5 % şi 1 ml H_2SO_4 conc., când se dezvoltă o culoare verde (Cr^{3+}), iar etanolul se oxidează, în funcţie de condiţiile de reacţie, la acetaldehidă sau acid acetic:

- la rece:

$$3\ \overset{1+}{C}H_3\overset{1+}{C}H_2OH + K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + 4\ H_2SO_4 = 3\ \overset{1+}{C}H_3\overset{1+}{C}HO + \overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

- la cald :

$$3\ \overset{1+}{C}H_3\overset{1+}{C}H_2OH + 2\ K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + 8\ H_2SO_4 = 3\ \overset{3+}{C}H_3\overset{3+}{C}OOH + 2\overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + 2\ K_2SO_4 + 11\ H_2O$$

Reacţia nu este specifică, fiind dată de toţi alcoolii, ca şi de alte substanţe organice şi substanţe reducătoare.

C. Dozare din aerul expirat, sânge, urină, organe.

1. Metoda rapidă pentru etanol, din aerul expirat.

Se folosesc, fie tuburi umplute cu silicagel impregnate cu bicromat de potasiu sau anhidridă cromică şi acid sulfuric - când se modifică culoarea de la galben (Cr^{6+}) la verde (Cr^{3+}), concomitent cu oxidarea etanolului la acetaldehidă - fie aparate speciale, de tipul Alcootest, Breathanalyser etc., bazate pe reacţii chimice sau măsurători fizice (de exemplu, absorbţie în I.R.).

2. Metoda iodometrică (oficială) pentru etanol din produse biologice (metoda Cordebard)

Principiu

Etanolul, izolat din produsul biologic prin distilare, este oxidat, la rece, până la acid acetic, cu bicromat de potasiu, în mediu de acid azotic. Excesul de bicromat este titrat iodometric, în prezenţa amidonului sau a alcoolului polivinilic ca indicator:

$$3\ C_2H_5OH + 2\ K_2Cr_2O_7 + 16HNO_3 = 3\ CH_3COOH + 4\ KNO_3 + 4\ Cr(NO_3)_3 + 11\ H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KI + 14\ HNO_3 = 2\ Cr(NO_3)_3 + 8\ KNO_3 + 3\ I_2 + 7\ H_2O$$

$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$

Reactivi

1. Acid picric, soluţie saturată. Se aduc într-o capsulă 20 g acid picric, se adaugă 1000 ml apă şi se încălzeşte amestecul la uşoară fierbere, timp de 10-15 minute, apoi se răceşte şi se filtrează.

2. Acid succinic sau acid tartric, soluţie 5 %;

3. Acid azotic d= 1,42 (lipsit de substanţe reducătoare).

4. Iodură de potasiu, soluţie 2 % proaspăt preparată. Se păstrează în sticle brune cu dop rodat.

5. Bicromat de potasiu, soluţie N/6,9 (0,144 N). Se cântăresc exact 7,1065 g bicromat de potasiu pulverizat, în prealabil uscat la 125-150°C şi se dizolvă în 1000 ml apă distilată. Soluţia se conservă la întuneric. Din această soluţie, 3 ml corespund la 10 ml bicromat de potasiu N/23 (0,0435 N) şi oxidează 5 mg etanol.

6. Tiosulfat de sodiu, soluţie N/23 (0,0435 N). Se dizolvă 11 g $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ în apă distilată proaspăt fiartă şi răcită, într-un balon cotat de 1000 ml, se adaugă 0,10 g carbonat de sodiu anhidru şi se completează la semn cu apă. După câteva zile se determină titrul,

care se verifică apoi săptămânal. Stabilirea titrului se face astfel: se iau 3 ml bicromat N/6,9, exact măsuraţi, se adaugă 5 ml apă distilată, 4 ml HNO_3 şi 2o ml KI 2 %. Se astupă flaconul şi, după 2-3 minute, se titrează iodul pus în libertate cu tiosulfat N/23 (indicator amidon sau alcool polivinilic). Factorul se calculează după formula:

$$F_{tiosulfat} = \frac{1o}{n}$$

în care :

1o = ml bicromat N/23, corespunzând la 3 ml bicromat N/6,9 ;

n = ml tiosulfat N/23, folosiţi la titrare

7. Indicator amidon 1 % sau alcool polivinilic 1o % (se dizolvă 1o g alcool polivinilic, lipsit de substanţe reducătoare, în 1oo ml apă la fierbere; se continuă încălzirea, agitând, până la dizolvare completă, soluţia se păstrează în flacoane bine închise, la rece).

Modul de lucru

a. Izolarea

Sânge: se aduc 5 ml sânge recoltat pe anticoagulant, exact măsuraţi, într-un balon de distilare de 3oo ml, se adaugă 2o ml apă, 25 ml acid picric (sau 45 ml acid succinic) şi puţină piatră ponce. Se agită uşor şi se adaptează la o coloană de distilare Vigreux, care se continuă cu un refrigerent descendent, prevăzut cu o alonjă. Capătul alonjei se introduce într-un balon cotat de 25 ml, în care se găsesc 2-3 ml apă distilată. Se distilă până aproape de semnul balonului, apoi se completează cu apă la semn. Distilarea durează aproximativ 25 minute.

Urină: se aduc 5 ml urină exact măsuraţi într-un balon de distilare de 3oo ml şi se continuă ca la sânge.

Organe: se cântăreşte repede o cantitate de organe (în funcţie de natura organului) se mojarează cu nisip purificat şi se trece în balonul de distilare, reluând de câteva ori cu apă, se adaugă acid picric şi se continuă ca la sânge.

b. Dozarea (metoda Cordebard modificată de Banciu şi Droc): Într-un Erlenmeyer de 1oo ml cu dop rodat, se iau 5 ml distilat (în cazul sângelui şi al urinii, corespunde la 1 ml produs), se adaugă 3 ml bicromat N/6,9 (măsuraţi cu microbiureta) şi 4 ml HNO_3 conc. Se acoperă balonul, se lasă în repaus 15 minute exact, se adaugă 2o ml

KI 2 %. După 2 minute se titrează iodul pus în libertate de excesul de bicromat, cu tiosulfat N/23, în prezenţa soluţiei de amidon sau de alcool polivinilic (ultimul virează de la roşu la incolor).

Calcul

1 ml bicromat N/23 = 0,0005 g etanol

g etanol/1000 ml sânge (urină) = (1o-n) . 0,5 = $\frac{1o - n}{2}$

în care:

1o = ml bicromat N/23 (la care corespund 3 ml bicromat N/6,9 şi care oxidează 5 mg etanol);

N= ml tiosulfat N/23 folosiţi la filtrare.

Observaţii

1. Dacă distilatul conţine mai mult etanol decât ar putea oxida bicromatul, se ia în lucru un alicot mai mic.

2. Reactivii utilizaţi trebuie să fie p.a sau chimic puri -să nu conţină substanţe reducătoare.

3. In cazul sângelui, rezultatele sunt corecte numai dacă sângele nu a fost putrefiat. In cazul sângelui coagulat, se lucrează pe ser şi rezultatul final se împarte cu 1,2; deoarece etanolul este repartizat în cantitate mai mică în ser decât în sângele total.

4. In condiţiile metodei, metanolul, aflat eventual în produsul biologic, este oxidat la rece numai în proporţie de aproximativ 15 %. Depistarea metanolului în sânge se face după tehnica indicată la metanol (v. Metanolul).

5. Se recomandă ca dozarea să se execute pe două probe paralele-

6. Din cauza scăderii, în timp, a concentraţiei de etanol, se recomandă să se adauge 0,15 % la rezultatul analizei, pentru fiecare oră de întârziere. Această corecţie se face, neţinând seama de primele două ore şi pe o perioadă care să nu depăşească 5-6 ore (adică 7-8 ore) de la recoltarea sângelui). Peste această limită, siguranţa calculului este mai redusă.

1.3. ETILENGLICOLUL :

B. Identificare :

1. Oxidarea la acid oxalic: se tratează 2 ml soluţie de analizat cu 0,5 ml HNO_3 conc. şi se încălzeşte uşor; se formează acid oxalic, care decolorează soluţia sulfurică de $KMnO_4$.

2. **Reacţia Malaprade** : la 2 ml soluţie de analizat se adaugă 0,5 ml acid periodic 5 %; după 2o minute se distruge excesul de acid periodic cu metaarsenit de potasiu 3 % şi se identifică HCHO formată.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. DETERMINAREA FENOLULUI

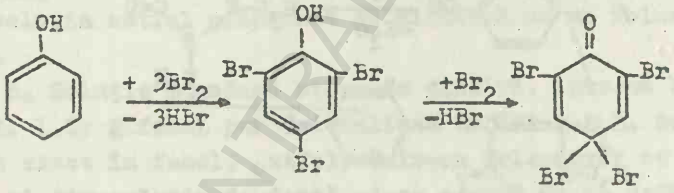
A. Izolare

Fenolul se izolează din aer prin reţinere în soluţii alcaline, iar din produse biologice, prin antrenare cu vapori de apă, după ce în prealabil s-a executat o hidroliză acidă, pentru a elibera fenolul din sulfo- şi glucuronoconjugaţi.

B. Identificare

1. Decelarea mirosului : fenolul are un miros caracteristic şi extrem de pătrunzător. Sensibilitate: 1/28.000

2. Reacţia cu apă de brom: se tratează 2 ml soluţie de analizat cu câteva picături de apă de brom, când apare un precipitat alb, de tribromfenol, care, în exces de reactiv, trece în p.cetotetra - brombenzen:



Compusul ceto poate fi readus la tribromfenol prin trecerea unui curent de SO_2. Sensibilitate: 1/100.000

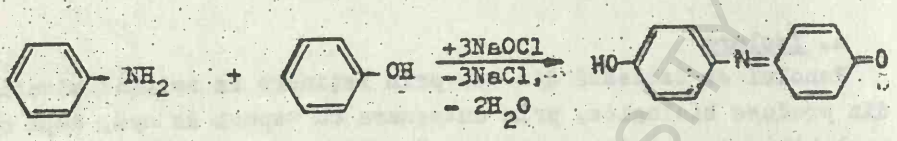
3. Reacţia cu clorură ferică: se adaugă, la 2 ml soluţie de analizat, câteva picături de $FeCl_3$ soluţie 1 %, proaspăt preparată, când se dezvoltă o coloraţie albastră-violetă, prin formarea $[C_6H_5O\text{-}Fe]^{2+}$. Reacţia este împiedicată de prezenţa etanolului, glicerolului şi a HCl (acesta apare, prin hidroliză, în soluţiile vechi de $FeCl_3$. Sensibilitatea reacţiei: 1/1000.

Reacţia este dată de toţi fenolii, cu excepţia hidrochinonei (care trece în chinonă). Diferenţierea fenolului de acidul salicilic, care dă această reacţie, se face astfel: soluţia de analizat este alcalinizată cu bicarbonat de sodiu, când se formează salicilat

BUMF - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

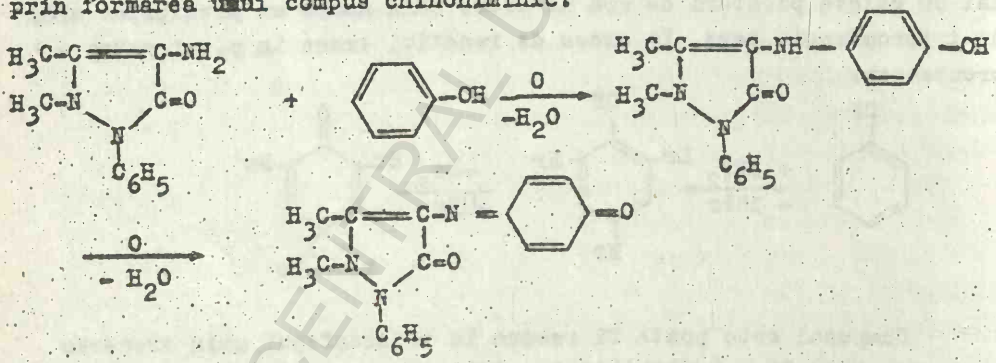
de sodiu; se agită cu eter, care extrage numai fenolul, identificat în continuare prin reacţia cu $FeCl_3$.

4. Reacţia Jacquemin: la 2 ml soluţie de analizat se adaugă câteva picături de anilină, 1% şi o,5 ml hipoclorit 1o%, când apare o coloraţie albastră, prin formarea indofenolului, care virează la roşu prin acidulare şi revine la albastru prin alcalinizare:



Dacă fenolul este absent, apare o coloraţie violetă-purpurie, prin formarea moveinei din oxidarea anilinei. Reacţia este comună şi altor fenoli. Sensibilitate: 1/1oo ooo.

5. Reacţia Rosenblatt: se alcalinizează 2 ml soluţie de analizat cu Na_2CO_3 1o% şi se tratează cu 1 ml soluţie aminoantipirină 2 % şi o,5 ml fericianură de potasiu 5 %, când apare o coloraţie roşie, prin formarea unui compus chinoniminic:



Reacţia este dată de toţi fenolii care au poziţia para faţă de oxidrilul fenolic, liberă sau substituită cu halogeni, hidroxil, metoxil, carboxil, grupare sulfonică, iar oxidrilul fenolic liber. Se obţin 3 coloraţii diferite, în raport cu natura şi numărul substituenţilor din ciclul benzenic.

C. Dozare din aer

1. Metoda spectrofotometrică

Principiu

Fenolul reduce acidul fosfopolimolibdenic (reactivul Folin-Ciocâlteu), la albastru de molibden, colorimetrabil.

Sensibilitatea metodei este de 0,2 µg fenol/ml. Metoda este specifică.

Reactivi

1. Soluţia absorbantă: hidroxid de sodiu 0,1 N.
2. Acid clorhidric 0,1 N.
3. Acid clorhidric 1 N.
4. Carbonat de sodiu 20 %
5. Reactiv Folin-Ciocîlteu. Intr-un balon de 500 ml prevăzut cu refrigerent ascendent cu reflux, se dizolvă în 350 ml apă, 50 g wol - framat de sodiu, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, p.a. şi 12,5 g molibdat de sodiu, Na_2MoO_4, p.a. Se adaugă 25 ml acid fosforic 85 %, p.a. şi 50 ml HCl concentrat (d= 1,19). Se montează refrigerentul ascendent la balon şi se fierbe la reflux timp de 10 ore. Se deconectează refrigerentul, se adaugă 75 g sulfat de litiu, Li_2SO_4, p.a. , 25 ml apă, 10 picături de brom şi se continuă fierberea (deschis, fără refrigerent), timp de 15 minute, pentru a se elimina excesul de brom. Se lasă să se răcească şi se completează cu apă distilată la 500 ml. Soluţia obţinută se filtrează. Culoarea reactivului trebuie să fie galbenă-aurie. Se conservă în sticle brune, bine închise, timp de mai multe luni. Dacă, în timp, soluţia capătă o tentă verzuie, se tratează din nou cu brom. La întrebuinţare, soluţia astfel preparată se diluează cu un volum egal de apă distilată.
6. Soluţie standard stoc. Se dizolvă, într-un balon cotat de 1000 ml, 1,2 g fenol pur cristalizat în HCl 0,1 N. Se determină conţinutul exact în fenol, astfel: într-un Erlenmeyer cu dop rodat, se iau 10 ml din soluţia de fenol şi se adaugă 20 ml NaOH 0,1 N. Se încălzeşte pe baia de apă până se atinge temperatura de 65°C, când se adaugă repede 20 ml soluţie de iod 0,1 N. Se închide balonul şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat de sodiu 0,1 N., ca indicator, soluţie de amidon. 1 ml soluţie de iod 0,1 N este consumat de 1,567 mg fenol.
7. Soluţie standard de lucru . Se diluează un alicot din soluţia standard stoc, pentru a obţine o soluţie de 1 ml = 10 µg fenol. Soluţia se prepară extemporaneu.

Recoltarea probelor

Se aspiră 1 litru aer, cu un debit de 0,5 litri/minut, printr-un absorbitor conţinând 10 ml soluţie absorbantă.

In afară de absorbitoarele destinate recoltării de probe, se prevăd încă două, cu câte 10 ml soluţie absorbantă, care se transportă în teren, fără a aspira aer prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

Se transvazează conţinutul absorbitorului într-o eprubetă gradată de 2o ml. Se neutralizează, la început cu HCl 1 N, apoi, aproape de punctul de neutralitate, cu HCl o,1 N în prezenţa hârtiei de turnesol şi se completează cu apă la 2o ml. Se iau lo ml soluţie, se adaugă o,5 ml reactiv Folin-Ciocîlteu, (1:1) şi 2 ml carbonat de sodiu 2o %. Se agită, şi se fierbe exact 1 minut într-o baie de apă adusă la fierbere. Se răceşte imediat la jet de apă.

In paralel se prelucrează şi probele martor.

Se măsoară extincţia probei după 5-lo minute, la spectrofotometrul Spekol λ = 72o nm, în cuva de 1 cm., faţă de martor.

Curba de etalonare se întocmeşte între lo şi 5o µg fenol, prin puncte din lo în lo, în condiţiile descrise mai sus. Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba etalon, apoi se înmulţesc cu 2 (pentru că s-a lucrat cu 1/2 din soluţia absorbantă) obţinîndu-se concentraţia C a fenolului, în µg, în probă.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6 (M)
Standard de lucru (lo µg fenol/ml)	1,o	2,o	3,o	4,o	5,o	-
Cpnc. µg.	lo	2o	3o	4o	5o	
NaOH o,1 N	9,o	8,o	7,o	6,o	5,o	lo,o
Reactiv Folin-Ciocîlteu (1 : 1)			o,5		agitare	
Na_2CO_3 2o %			2,o		agitare	

Eprubetele se introduc în baie de apă la fiefbere, se menţin exact 1', se răcesc imediat şi se lasă în repaus 5-lo'

λ = 72o nm

Calculul

Rezultatele se exprimă în mg fenol/m^3 aer:

$$\text{mg fenol/m}^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

în care :

C = concentraţia fenolului, în µg ;

V = volumul de aer recoltat, în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru fenol CMA = lo mg/m^3 aer.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

D. Dozarea fenolilor urinari

In organism benzenul este oxidat la fenol, iar acesta eliminat ca sulfo- şi glucuronoconjugat. De asemenea , fenolul pătruns în organism este în majoritate oxidat şi conjugat. Fenolul urinar reprezintă un indicator mai sensibil decât sulfat-indexul pentru expunerea la benzen şi la fenoli.

Persoanele neexpuse elimină normal prin urină până la 4 mg în 24 ore fenoli liberi şi 10-16 mg în 24 ore fenoli totali. După administrare de salicilaţi, fenolul urinari creşte.

Principiu Fenolul reduce acidul fosfopolimolibdenic (reactivul Folin-Ciocîlteu) la albastru de molibden,colorimetrabil.

Sensibilitatea metodei este de 0,2 µg/ml. Metoda este specifică.

Reactivi

1. Reactiv Folin-Ciocîlteu (vezi determinarea fenolului din aer).

2. Bicarbonat de sodiu, soluţie saturată.

3. Carbonat de sodiu 20 %.

4. Acid sulfuric 1:1 (din H_2SO_4 d=1,84).

5. Standard de lucru (vezi determinarea fenolului din aer).

Recoltarea probelor

Se recoltează urina înainte şi după expunere la fenol.

Modul de lucru

a) Fenoli liberi

Intr-un balon de distilare se măsoară 5 ml urină, 75 ml apă şi 2 ml soluţie saturată de bicarbonat de sodiu. Se distilă la flacără mică;culegându-se 25 ml distilat.

b) Fenoli conjugaţi

Se lasă balonul să se răcească şi se adaugă 2 ml H_2SO_4 1:1. Se continuă distilarea culegându-se 50 ml distilat.

Determinarea

Intr-o eprubetă se iau 5 ml distilat conţinând fenoli liberi, iar în altă eprubetă 5 ml distilat conţinând fenoli conjugaţi. In fiecare eprubetă se adaugă 0,25 ml reactiv Folin-Ciocîlteu şi 1 ml carbonat de sodiu.20 %. Eprubetele se agită şi se introduc într-o baie de apă la fierbere unde se ţin exact 1 minut, apoi se răcesc imediat la curent de apă.

Paralel cu probele se tratează, în aceleaşi condiţii,şi o probă de 5 ml apă, care constituie blancul reactivilor.

După 5-10 minute se măsoară extincţia probelor la spectrofoto-

metrul Spekol - λ = 720 nm în cuva de 1 cm, în compensaţie cu blancul reactivilor.

Curba de standardizare se face între 5 şi 25 µg fenol, prin puncte din 5 în 5 în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Valorile extincţiilor se raportează la curba standard şi se obţin concentraţiile C_1 (pentru fenolul liber) şi C_2 (pentru fenolul conjugat) în µg.

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg fenoli/litru urină.

Fenoli liberi mg/litru = C_1

Fenoli conjugaţi mg/litru = C_2 x 2 (pentru că s-a lucrat cu 1/2 din distilat, reprezentând cantitatea de fenoli din 0,5 ml urină).

Fenoli totali mg/litru = mg/l(fenoli liberi + fenoli conjugaţi)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. DETERMINAREA ALDEHIDELOR ŞI CETONELOR

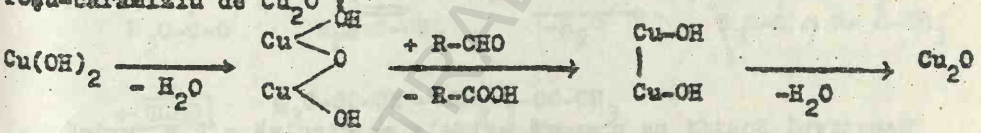
A. Izolare

Aldehidele se izolează din aer prin reţinere în soluţii absorbante adecvate, iar din produse biologice, prin distilare şi antrenare cu vapori de apă.

B. Identificare

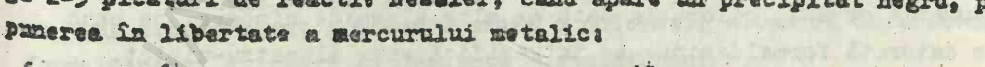
3.1. Reacţii comune aldehidelor

a. Reacţia Fehling: peste 2 ml soluţie de analizat se adaugă 2 ml reactiv Fehling şi se aduce la fierbere, când apare un precipitat roşu-cărămiziu de Cu_2O :



Reactivul Fehling se prepară amestecând, la întrebuinţare, părţi egale din soluţia A şi B. Soluţia A : se dizolvă 35 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în apă, se adaugă 5 ml H_2SO_4 conc.şi se completează cu apă la 1000 ml. Soluţia B.: se dizolvă 150 g sare Seignette (tartrat de K şi Na) în apă, se adaugă 300 ml NaOH 30% şi se completează cu apă la 1000 ml.

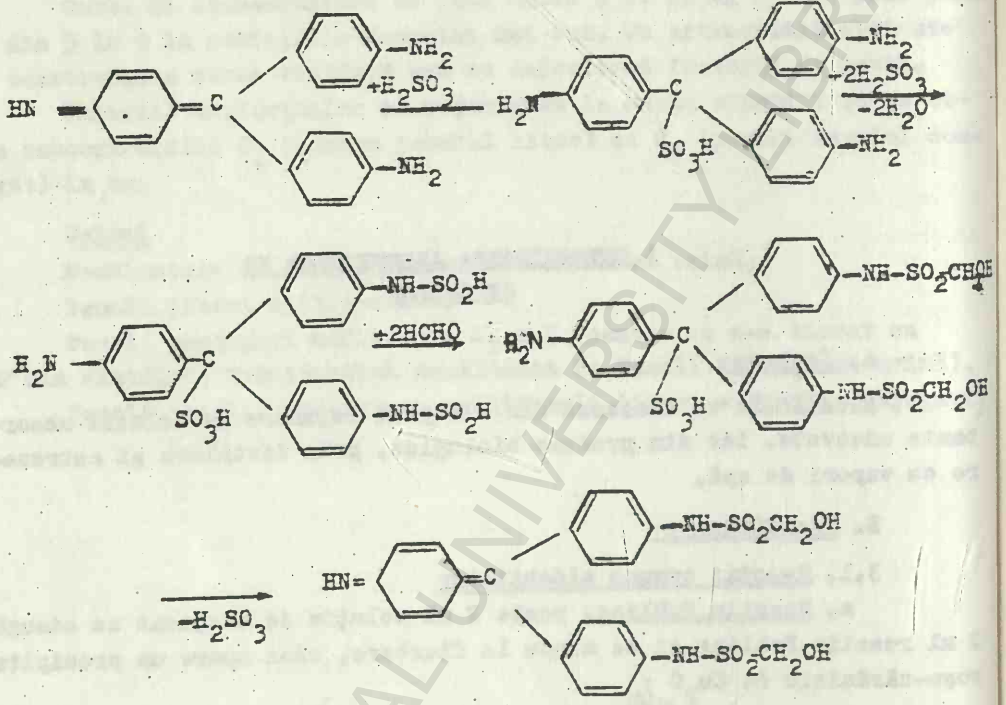
b. Reacţia Nessler : peste 2 ml soluţie de analizat se adaugă 2-3 picături de reactiv Nessler, când apare un precipitat negru, prin punerea în libertate a mercurului metalic:



(Pentru prepararea reactivului Nessler v. Amoniacul.)

c. Reacţia Schiff: peste 1 ml soluţie de analizat se adaugă câteva picături reactiv Schiff, când apare o coloraţie roşie-violetă.

datorată unui derivat trifenilmetanic:



Reactivul Schiff se prepară astfel: se dizolvă 0,2 g fuxină bazică (pararozanilină) în 120 ml apă fierbinte, se răcește ,se adaugă 20 ml soluție de bisulfit de sodiu 10 % (bisulfitul nu trebuie să fie oxidat) și 2 ml HCl conc., apoi se completează la 200 ml cu apă distilată. Se întrebuințează după minimum 2 ore. Reactivul trebuie să fie incolor, el se colorează sub acțiunea oxidanților sau prin încălzire.

Sensibilitatea reacției este de 0,2 µg/ml. Reacția poate reveni la diferențierea formaldehidei de alte aldehide, deoarece prin adăugarea de HCl, coloratia dată de alte aldehide dispare, pe când cea datorată formaldehide- se intensifică spre albastru-violet.

d. <u>Reacția Marquis</u> se tratează 5 părți soluție de analizat cu o parte H_2SO_4 conc. și se răcește. La 3-5 picături din această soluție se adaugă 2-3 cristale de codeină sau morfină dizolvate în 2 ml H_2SO_4 conc., când apare o coloratie violet-roșie până la violet-albastră.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

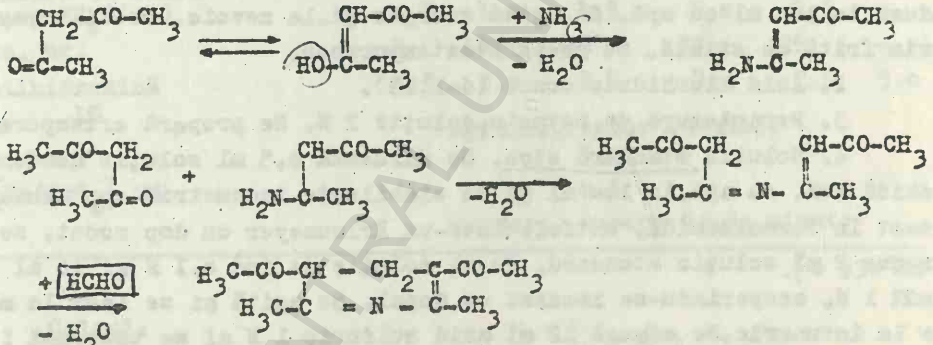
e. Reacţia Legrive (cu acid cromotropic) : se tratează 1 ml soluţie de analizat cu 1 ml reactiv cromotropic, când apare o coloraţie violetă.

Reactiv acid cromotropic: se dizolvă 0,2 g acid cromotropic în 2 ml apă şi se aduce la 100 ml cu acid sulfuric concentrat.

f. Reacţia Scheyver (cu fenilhidrazină): se adaugă, la 1 ml soluţie de analizat, 1 ml soluţie de fenilhidrazină clorhidrică 1 %, proaspăt preparată, 1 ml acid clorhidric d= 1,19 şi 1 ml fericianură de potasiu 1 %, când apare o coloraţie roşie.

3.2. FORMALDEHIDA (reacţii specifice)

a. Reacţia cu acetilacetonă : se adaugă, la 1 ml soluţie de analizat, 2 ml reactiv acetilacetonă şi se menţine 5 minute în baia de apă la fierbere, când se dezvoltă o coloraţie galbenă, datorată diacetildihidrolutidinei:



Reactiv acetilacetonă : Se dizolvă în apă distilată, 25 g acetat de amoniu, se adaugă 2 ml acid acetic glacial, 0,2 ml acetilacetonă şi se aduce la 100 ml cu apă distilată.

Metoda este specifică. Sensibilitatea 0,2 µg/ml.

Reacţii de diferenţiere a formaldehidei de alte aldehide.

a. Reacţia cu nitroprusiat: la tratarea soluţiei de analizat cu 1 ml nitroprusiat 1 % se formează o coloraţie albastră în prezenţa formaldehidei şi roşie în prezenţa acetaldehidei.

b. Reacţia van Eck: la tratarea soluţiei de analizat cu benzidină soluţie 1 % în acid acetic, se formează, în prezenţa formaldehidei, o coloraţie galben-portocalie, care, prin încălzire, trece în roşu deschis. In aceleaşi condiţii, benzaldehida dă o coloraţie gălbuie,

apoi un precipitat galben.

C. Dozare din aer

1. Metoda spectrofotometrică cu fenilhidrazină pentru formaldehidă.

Principiu

Formaldehida se condensează cu fenilhidrazina, trecând în fenilhidrazonă, care, cu ferricianura de potasiu în mediu acid, dă un compus chinoniminic, roşu, colorimetrabil:

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2 \cdot HCl + HCHO \xrightarrow[-H_2O]{K_3[Fe(CN)_6]} O\text{=}C_6H_4\text{=}N\text{-}N\text{=}CH_2 \cdot HCl$$

Sensibilitatea metodei este de 0,1 µg/ml. Reacţia nu este specifică, fiind dată de alte aldehide şi alţi reducători.

Reactivi

1. Soluţie absorbantă fenilhidrazină clorhidrică, soluţie 1 %. Se dizolvă 1 g fenilhidrazină clorhidrică în 2 ml HCl d=1,19 şi se aduce la 100 ml cu apă. Se agită energic şi, la nevoie, se filtrează prin frită de sticlă. Se prepară extemporaneu.

2. Acid clorhidric conc. (d=1,19).

3. Ferricianură de potasiu, soluţie 2 %. Se prepară extemporaneu.

4. Soluţie standard stoc. Se diluează 0,5 ml soluţie de formaldehidă 40%, cu apă, la 100 ml şi se stabileşte iodometric conţinutul exact în formaldehidă, astfel: într-un Erlenmeyer cu dop rodat, se introduc 2 ml soluţie standard, 20 ml soluţie de iod 0,1 N şi 10 ml NaOH 1 N, acoperindu-se imediat cu dopul. Se agită şi se lasă 10 minute la întuneric. Se adaugă 12 ml acid sulfuric 1 N şi se titrează iodul pus în libertate cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 N, cu soluţie de amidon ca indicator. La 1 ml soluţie de iod 0,1N corespund 1,502 mg formaldehidă. Soluţia de formaldehidă se prepară extemporaneu.

5. Soluţie standard de lucru. Se diluează soluţia standard stoc cu apă pentru a obţine o soluţie cu 10 µg formaldehidă/ml.

Recoltarea probelor

Se aspiră minimum 10 litri aer, cu un debit de 0,5 litri/minut, printr-un absorbitor conţinând 10 ml soluţie absorbantă.

In afară de absorbitoarele destinate recoltării de probe se prevăd încă două absorbitoare cu câte 10 ml soluţie absorbantă, care se transportă în teren, fără a aspira aer prin ele, constituind proba martor.

Modul de lucru

Se transvazează conţinutul fiecărui absorbitor, cantitativ în câte o eprubetă gradată, completându-se eventual, la 1o ml. Se iau 5 ml soluţie absorbantă, se adaugă 1 ml HCl conc. şi o,5 ml fericianură 2% agitându-se.

In paralel se prelucrează şi probele martor.

Se măsoară extincţia după 15-3o minute, la spectrofotometru, la λ = 53o nm, în cuva de 1 cm, faţă de martor.

Curba de etalonare se întocmeşte între 5 şi 25 µg, prin puncte din 5 în 5, în condiţiile descrise mai sus. Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba etalon, apoi se înmulţesc cu 2 (pentru că s-a lucrat cu 1/2 din soluţia absorbantă), obţinându-se concentraţia C, a formaldehidei, în µg, în probă.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (1o µg CH_2O/ml)	o,5	1,o	1,5	2,o	2,5	-
conc. µg.	5	1o	15	2o	25	-
Fenilhidrazină 1%	4,5	4,o	3,5	3,o	2,5	5,o
	agitare, repaus 4 minute					
HCl conc.	1,o					
$K_3[Fe(CN)_6]$ 2%	o,5					
	agitare, repaus 2o-3o minute					

λ = 53o nm

Calcul:

Rezultatele se exprimă în mg formaldehidă/m^3 aer:

$$\text{mg formaldehidă/m}^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

în care:

C= concentraţia formaldehidei, în µg.

V= volumul de aer recoltat, în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru formaldehidă CMA = 3 mg/m^3 aer.

3.3. BENZALDEHIDA

Benzaldehida prezintă importanţă toxicologică numai pentru a diferenţia o otrăvire cauzată de acid cianhidric ca atare (sau o sare a acestuia) de acidul cianhidric provenit din glucozizi cianogeni

netici.

A. Cercetarea din aer se face după recoltare prin aspirare într-o soluţie absorbantă.

Cercetarea din produse biologice se face după izolarea prin distilare, antrenare cu: vapori sau cu ajutorul unui curent de aer cald.

Benzaldehida dă unele reacţii comune aldehidelor : reduce reactivul Tollens; prin oxidare formează acidul benzoic; nu reduce reactivul Fehling (deosebire de formaldehidă).

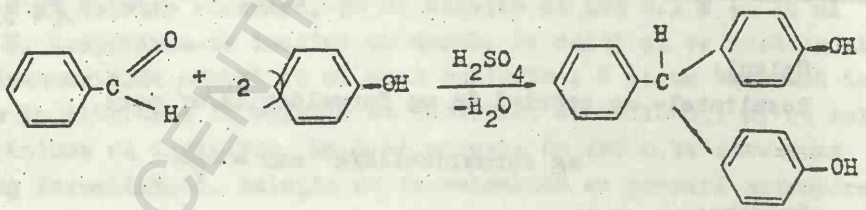
B. Identificare: reacţia Melzer.

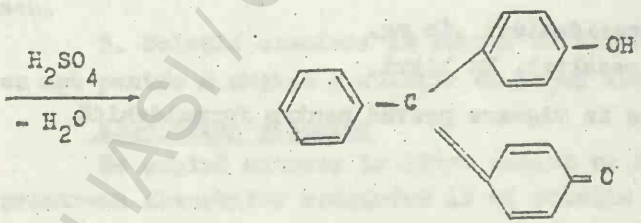
1. O cotă parte din distilat se tratează cu acid sulfuric şi fenol, după care amestecul se încălzeşte. Se formează o masă roşie răşinoasă, care cu NaOH 1o% dă o coloraţie violet-albastră.

2. Reacţia Janowski

Distilatul se extrage cu cloroform şi faza organică se evaporă într-o capsulă mică. Se adaugă 1-2 ml HNO_3 fumans, se amestecă 1-2 minute, după care se diluează cu un volum egal de apă distilată. Se adaugă 1 ml acetonă şi imediat se alcalinizează cu NaOH 1o% (până la reacţie alcalină), când se obţine un precipitat albastru-indigou.

3. Reacţia Schenk-Burmeister : Se tratează 2 ml distilat cu câteva picături soluţie de fenol 1 %, iar după amestecare se prelinge cu atenţie pe pereţii eprubetei 1 ml acid sulfuric concentrat, la zona de contact a celor două lichide apare un inel galben.





Formaldehida dă în aceleaşi condiţii de reacţie un inel roşu.

4. Reacţia van Eck: Se tratează 2 ml distilat cu o soluţie acetică de benzidină 1%, când apare o coloraţie gălbuie care se transformă repede în precipitat galben.

Formaldehida în aceleaşi condiţii dă o coloraţie galben-portocalie, care prin încălzire trece în roşu-cireşiu.

3.4. ACETONA

A. Izolare

- din aer: se barbotează aerul în apă răcită sau soluţie de bisulfit;

- din organe (sau alte produse biologice): prin distilare sau microdifuzie în celule Conway sau Mezincescu.

B. Identificare

1. Reacţia Lieben: la 2 ml distilat se adaugă câteva picături de soluţie de KOH 1o %, se încălzeşte uşor (cca. 3o°) şi se adaugă cu picătura, soluţie de iod-iodurată până ce soluţia rămâne brună, după 2-3 minute se distruge excesul de iod cu soluţie de NaOH 1o %, când se dezvoltă miros de iodoform.

$$CH_3^{2+}-CO-CH_3^{3-} + 3\ I_2 + 4\ KOH \longrightarrow \overset{2+}{C}HI_3 + CH_3-\overset{3+}{C}OOK + 3\ KI + 3\ H_2O$$

Reacţia nu este specifică, fiind dată şi de etanol şi acetaldehidă. Diferenţierea acetonei de etanol şi acetaldehidă: la 3 ml distilat se adaugă 3 picături de amoniac şi apoi soluţie iod-iodurată. In prezenţa acetonei se formează iodoform (aspect tulbure), pe când etanolul şi acetaldehida dau, în aceste condiţii, un precipitat negru-cenuşiu de iodură de azot.

2. Reacţia Imbert-Bonnamour (reacţia Legal modificată): la 5 ml distilat se adaugă 8-1o picături de reactiv Imbert, se agită şi se suprapune 1 ml amoniac, când apare la zona de contact a celor două lichide, un inel violet.

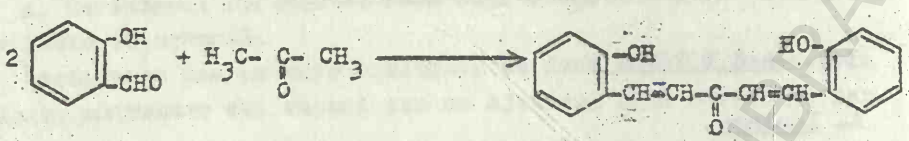
$$CH_3-CO-CH_3 + [Fe(CN)_5NO]^{2-} + 2\ OH^- \longrightarrow [Fe(CN)_5NO{=}CH-CO-CH_3]^{4-}$$

aceton-izonitrozopentacianoferat

Reactiv Imbert : 1oo ml nitroprusiat de sodiu 1o % şi 1o ml acid acetic glacial.

3. Reacţia Frommer: în 2 ml distilat se dizolvă 2 pastile de KOH, apoi se adaugă 1o picături de soluţie de aldehidă salicilică 1o%. Iniţial apare o coloraţie verzuie, care trece în galben-portocaliu, şi prin încălzire se intensifică, datorită formării dihidroxibenzilider-

acetonei:



C. Dozare

Metoda se referă la determinarea acetonei, $CH_3-CO-CH_3$, sub formă de vapori, din aerul zonelor de muncă.

1. Metoda colorimetrică cu aldehidă salicilică

Principiu . Acetona reacţionează cu aldehida salicilică, în mediu alcalin, cu formare de di (hidraxibenziliden)-acetona, galben-portocalie, colorimetrabilă.

Sensibilitatea metodei, este de 1,6 µg. acetonă/ml. Metoda nu este specifică, fiind dată de toate cetonele alifatice.

Reactivi

1. Soluţie absorbantă : sulfit de sodiu 2%. Se prepară extemporaneu. Se poate folosi ca soluţie absorbantă şi apă distilată.

2. Hidroxid de potasiu, 63 %.

3. Aldehidă salicilică p.a. soluţie 1o % în alcool etilic 95 % (v/v). Se prepară extemporaneu.

4. Standard stoc: se cântăresc 1-2 picături de acetonă în sulfit de sodiu 2% astfel ca să se obţină o soluţie de aproximativ 1 mg/ml.

5. Standard de lucru: o parte alicotă din standardul stoc se diluează cu sulfit de sodiu 2% ~~apă distilată~~, pentru a obţine o soluţie în care 1 ml = 2o µg acetonă.

Recoltarea probelor

Se aspiră minimum 1 litru de aer, cu un debit de o,15 litri/minut prin două microabsorbitoare montate în serie, conţinând câte 2 ml sulfit de sodiu sau apă distilată.

In afară de microabsorbitoarele destinate recoltării de probe, se prevăd încă două microabsorbitoare cu câte 2 ml soluţie absorbantă, care se transportă în teren, fără a aspira aer prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

Conţinutul microabsorbitoarelor se reuneşte prin transvazare într-o eprubetă gradată, spălându-se cu soluţie absorbantă până la 15

ml. Pentru dozare se iau 5 ml soluţie, se adaugă 2 ml KOH 63 % şi 1 ml soluţie aldehidă salicilată. Se agită şi se menţine 2o minute într-o baie de apă la 5o° (±2°), apoi se răceşte.

In mod similar se prelucrează probele martor.

Se măsoară extincţia după lo minute la spectrofotometrul Spekol la λ = 56o nm în cuva de 1 cm în compensaţie cu proba martor.

Curba de standardizare se face între 2o şi loo µg acetonă, prin puncte din 2o în 2o, în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Valrile extincţiilor pentru probe se raportează la curba standard, apoi se înmulţesc cu 3 (pentru că s-a lucrat cu 1/3 din soluţia absorbantă), obţinându-se concentraţia C a acetonei în µg.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (2o µg/ml)	1,o	2,o	3,o	4,o	5,o	-
Conc. µg	2o	4o	6o	8o	loo	-
Na_2SO_3 2%	4,o	3,o	2,o	1,o	-	5,o
KOH 63 %			2,o ml - Agitare			
Aldehidă salicilică lo% în etanol			1,o ml - Agitare			
	Se încălzesc eprubetele 2o minute într-o baie de apă la 5o°C. Se răcesc lo minute.					
	λ = 56o nm					

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg acetonă/m^3 aer.

în care :

$$mg/m^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

C= concentraţia acetonei, în µg.
V= volumul de aer recoltat, în litri.

Observaţie

In general la locurile de muncă unde se lucrează cu acetonă se mai folosesc şi alte cetone care ar putea interfera în determinare.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru acetonă CMA= = 5oo mg/m^3 aer.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

4.1. BENZENUL

A. Izolare

- din atmosferă : direct prin barbotare în amestec sulfonitric;
- din produse biologice prin:

a) distilare şi extragerea hidrocarburii cu solvenţi organici;

b) barbotare în produsul de analizat a unui curent de aer cald şi reţinerea acestuia în amestecul sulfonitric răcit.

B. Identificare

1. **Reacţia Pearce-Janowski** : Benzenul este transformat în derivatul dinitro, prin tratare cu amestec sulfonitric sau amestec de acid sulfuric şi nitrat de amoniu. Se extrag derivaţii dinitro cu un solvent organic. Se evaporă şi reziduul se tratează cu o cetonă şi KOH 1o % alcoolic, sau KOH 3o % în apă distilată, când apare o coloraţie violetă.

2. **Identificarea în urină a metaboliţilor fenolici:** se tratează urina persoanelor expuse, cu soluţie de $FeCl_3$ proaspăt preparată, când se obţine o coloraţie violetă. Aceeaşi coloraţie se obţine în cazul expunerii la fenoli.

C. Dozare

1. Metoda spectrofotometrică pentru benzen

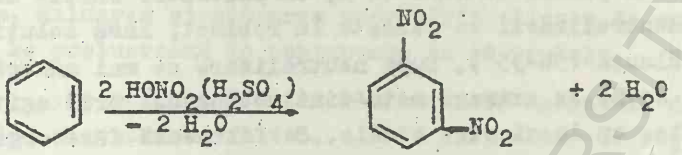
Metoda se referă la determinarea benzenului, sub formă de va-

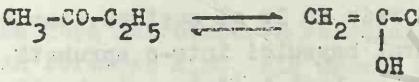
BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

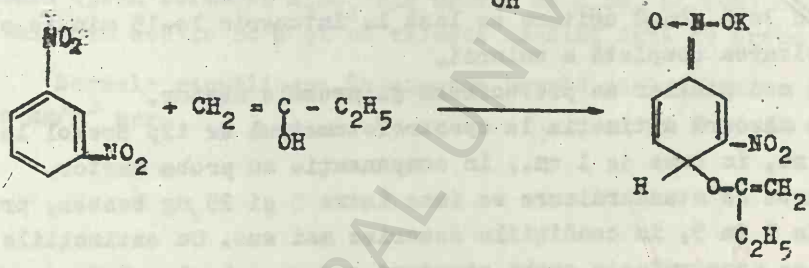
pori, din aerul zonelor de muncă.

Principiu. Benzenul se nitrează la meta-dinitrobenzen, care cu metiletilcetona, în mediul alcalin, formează un compus de condensare de culoare violet, colorimetrabil.

Sensibilitatea metodei este de 0,5 µg/ml. Metoda nu este specifică, deoarece toţi omologii benzenului, precum şi compuşii lui, dau aceeaşi reacţie.







Reactivi

1. Soluţie absorbantă : amestec nitrant preparat din părţi egale de acid sulfuric (d= 1,84) şi acid azotic fumans (d= 1,5) (reacţia este exotermă).

2. Hidroxid de sodiu, 4o %.

3. Metiletilacetonă p.a.

4. Hidroxid de potasiu, 3o % (soluţie apoasă)

5. Acid acetic 2o %

6. Standard stoc: se dizolvă o,1o75 g meta-dinitrobenzen în 1oo ml acetonă sau metiletilcetonă apă distilată. 1 ml = o,5 mg benzen.

7. Standard de lucru: se diluează standardul stoc, 1:2o ; 1 ml = 25 µg benzen. Diluţia se face cu cetone.

Recoltarea probelor

Se aspiră minimum o,5 litri aer, cu un debit de 2o-5o ml/min. (bulă cu bulă) printr-un microabsorbitor cu perle de sticlă, conţinând 2 ml soluţie absorbantă.

B.C.U. "M. EMINESCU" IAŞI

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In afară de microabsorbitoarele destinate recoltării de probe, se prevăd încă două microabsorbitoare cu câte 2 ml soluţie absorbantă, care se transportă în teren, fără a aspira aerul prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

După 3o minute de la recoltare, conţinutul fiecărui microabsorbitor se transvazează cantitativ într-o pâlnie de separare. Microabsorbitoarele se spală de 2-3 ori cu câte 1 ml apă. Proba se neutralizează apoi direct în pâlnie cu NaOH 4o %, cu indicator hârtie de turnesol. In timpul neutralizării se răceşte la robinet, însă soluţia trebuie să rămână călduţă (3o-35°). După neutralizare se mai adaugă o picătură de NaOH 4o %. Se extrage meta-dinitrobenzenul prin agitare, timp de 3-5 minute, cu 1o ml eter etilic. Se filtrează faza organică pe sulfat de sodiu anhidru într-o capsulă. Se evaporă eterul pe baie de apă la 5o° C. Reziduul se reia cu 1o ml acetonă (sau metil etil-cetonă) şi se aduce conţinutul capsulei într-o eprubetă, se adaugă 1,5 ml KOH 3o %. După agitare se lasă la întuneric 1o-15 minute pentru dezvoltarea completă a culorii.

In mod similar se prelucrează şi probele martor.

Se măsoară extincţia la spectrofotometrul de tip Spekol la λ = 57o nm, în cuva de 1 cm., în compensaţie cu proba martor.

Curba de standardizare se face între 5 şi 25 µg benzen, prin puncte din 5 în 5, în condiţiile descrise mai sus. Cu extincţiile obţinute se construieşte curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba standard, obţinându-se concentraţia „C" a benzenului în µg.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (25 µg benzen/ml)	o,2	o,4	o,6	o,8	1,o	-
Conc. µg.	5	1o	15	2o	25	-
Metil etil Cetonă	9,8	9,6	9,4	9,2	9,o	1o,o
KOH 3o%			1,5 ml - Agitare			
	Se menţine 1o-15 minute la întuneric					
	λ = 57o nm					

BCU IAŞI CENTRUL DE INFORMARE LIBRARY

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg benzen/m^3 aer.

în care :

mg/m^3 aer = $\frac{C}{V}$ C= concentraţia benzenului, în µg

V= volumul de aer recoltat, în litri.

Observaţii

- Standardul se poate obţine şi direct din benzen, prin cântărirea, diluarea şi nitrarea unor părţi alicote de soluţie standard, care se prelucrează în continuare ca şi probele.

- Se recomandă intercalarea între aparatele de măsurare, pompe etc. şi microabsorbitor, a unui dispozitiv de reţinere a vaporilor acizi, în scopul protejării aparaturii.

- Dacă după introducerea soluţiei de KOH_3, soluţia cetonică se tulbură (prin formarea K_2SO_4 din urmele de H_2SO_4 şi KOH) se adaugă 0,2 ml acid acetic 2o % şi se citeşte imediat faţă de proba martor.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru benzen , CMA = = 3o mg/m^3 aer.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. DETERMINAREA DERIVAŢILOR HALOGENAŢI

A. Izolare

- din aer: reţinere directă în soluţii absorbante adecvate ;
- din produse biologice, prin:

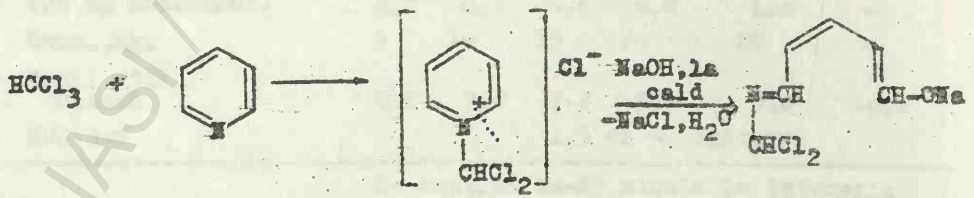
a) distilare ;

b) barbotarea unui curent de aer prin produsul de analizat şi reţinerea toxicului într-o soluţie adecvată.

B. Identificare

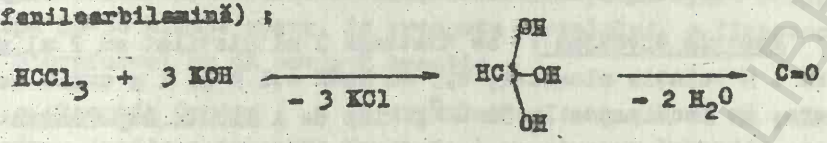
5.1. CLOROFORMUL, se execută una dintre reacţiile :

a. Reacţia Fujiwara: la 1 ml distilat se adaugă 1 ml NaOH 2o % şi o,5 ml piridină (proaspăt distilată). La încălzire uşoară stratul piridinic se colorează în roz violet. Se evită încălzirea prelungită, pentru că determină decolorarea soluţiei şi chiar trecerea în galben sau brun. Dacă însă, la soluţia galbenă se adaugă benzidină clorhidrică şi se acidulează cu acid acetic diluat, apare o coloraţie violet sau chiar precipitat. Se consideră că piridina fixează $CHCl_3$ la azot, apoi NaOH desface ciclul piridinic, rezultând un derivat al aldehidei glutaconice:

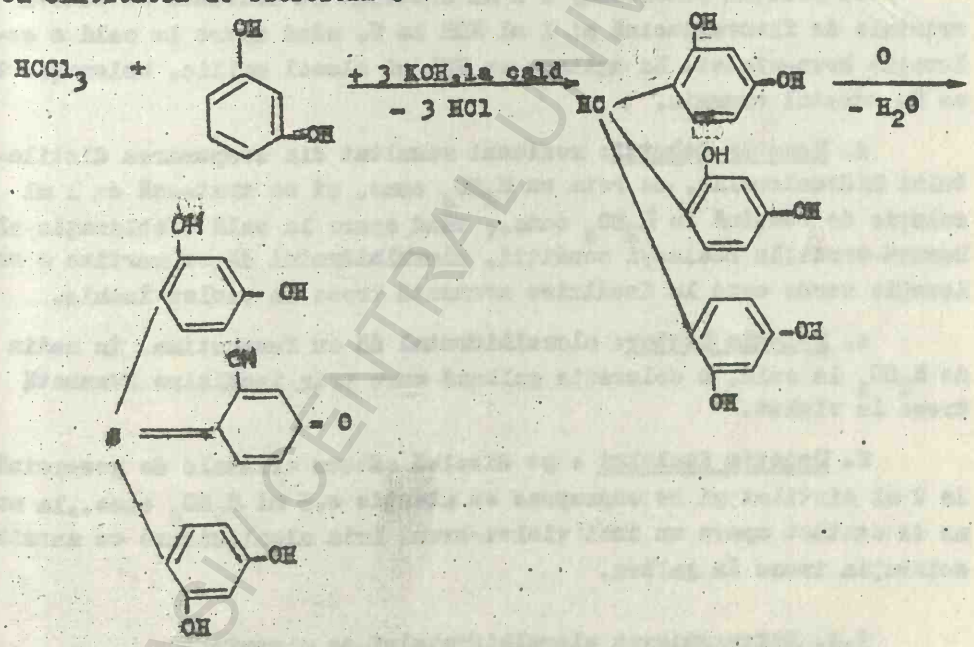


Sensibilitatea reacţiei este 1 /ug. Reacţia este comună compuşilor de forma $-CX_3$.

b. <u>Reacţia Heffmann</u> (reacţia izonitrilului) : la 1 ml distilat se adaugă 1 ml soluţie alcoolică de KOH 1o % şi o,5 ml anilină (proaspăt distilată) ; la fierbere se dezvoltă un miros neplăcut de izonitril (fenilcarbilamină) :



c. <u>Reacţia eurinelor</u>: la 1 ml distilat se adaugă 2-3 picături de rezorcină o,5 % şi 4-5 picături NaOH 1o %. Se încălzeşte câteva minute, când apare o coloraţie roz-roţie sau roz-aurie, în raport cu cantitatea de cloroform .



d. <u>Reacţia Lustgarten</u>: peste 1 ml distilat se adaugă câteva cristale de betanoftol şi o,5 ml NaOH 1o %; la încălzire uşoară apare o coloraţie albastră.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.2. TETRACLORURA DE CARBON

a. Reacţia Fujiwara
b. Reacţia Hoffmann
c. Diferenţierea tetraclorurii de carbon de cloroform,prin:

Reacţia Sivadjian : se tratează 1 ml distilat cu 2 ml pirocatehină 1 % soluţie alcalină, 0,5 ml NaOH 0,1 N şi 1 g cupru metalic pulbere. Se încălzeşte la 50-60°, timp de 1 minut. Supernatantul de culoare albastră-verzuie se decantează şi se acidulează cu HCl 0,1 N; tetraclorura de carbon dă o culoare roşie-violacee, iar cloroformul o coloraţie galben-brună.

5.3. CLORALHIDRATUL (cloralul: $CCl_3-CH(OH)_2$). Se identifică prin:

a. Reacţia Fujiwara
b. Reacţia Hoffmann
c. Reacţia Jaworowsky : 2 ml distilat se tratează cu câteva cristale de fluoroglucină şi 1 ml KOH 10 %, când apare la cald o coloraţie brun-violet. La agitare cu HCl şi alcool amilic, coloraţia trece în stratul organic.

d. Reacţia Gabutti: reziduul rezultat din evaporarea distilatului hidroalcoolic, se reia cu H_2SO_4 conc. şi se tratează cu 1 ml soluţie de codeină în H_2SO_4 conc., când apare la cald o coloraţie albastră-verde;în aceleaşi condiţii, cloralhidratul dă cu morfina o coloraţie verde care la încălzire avansată trece în violet închis.

e. Reacţia Reuter: cloralhidratul dă cu fenacetina, în mediu de H_2SO_4 la cald, o coloraţie galbenă care prin încălzire avansată trece în violet.

f. Reacţia inelului : se dizolvă câteva cristale de rezorcină în 2 ml distilat şi se suprapune cu atenţie 0,5 ml H_2SO_4 conc.,la zona de contact apare un inel violet-brun. Prin alcalinizare cu amoniac coloraţia trece în galben.

5.4. Diferenţierea cloralhidratului de cloroform.

a. Reacţia cu reactivul Nessler : se adaugă la distilat câteva picături de reactiv Nessler când apare, în prezenţa cloralului, un precipitat galben-portocaliu (cu exces de reactiv se obţine un precipitat verde). Reacţia este dată de amoniac şi de unele amine alifatice şi aromatice rezultate din procesele de putrefacţie,morfina dată de

cloroform.

b. <u>Reacţia cu resorcină</u> : se dizolvă la distilat resorcina (cristalizată) şi carbonat de sodiu, soluţie saturată, când apare o coloraţie roz. După 2o-3o minute apare, în prezenţa cloralului, o fluorescenţă verde. Cloroformul nu dă această reacţie.

c. <u>Reacţia Ogston</u> : 3 ml distilat se tratează cu în pulbere (1 vârf spatulă) şi 3 ml HCl 2o %. La gura eprubetei se pune o hârtie îmbibată cu o soluţie proaspătă de nitroprusiat de sodiu 1o % şi piperidină. La încălzirea eprubetei, hârtia se colorează în albastru datorită reducerii cloralhidratului la acetaldehidă. Reacţia nu este dată de cloroform.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. DETERMINAREA SULFURII DE CARBON

A. Izolare

- din aer : se barbotează aerul în soluţii alcoolice de amine secundare (dietilamina sau piperidina) ;
- din alimente; organe, etc. prin antrenare cu vapori de apă, sau preferabil, cu un curent de aer şi fixare în soluţie alcoolică de amine secundare, sau în alcool răcit cu gheaţă.

B. Identificare

1. Reacţia xantogenaţilor : la 2 ml distilat se adaugă 2-5 picături soluţie alcoolică de KOH 15 % şi se încălzeşte uşor; se acidulează slab cu acid acetic 1 % şi se tratează cu 2-5 picături sulfat de cupru 5 %. Se formează iniţial un precipitat negru de xantogenat cupric, care trece prin dismutaţie în xantogenat cupros, galben:

$$2\ C_2H_5\text{-}OK + {}_2CS_2 \longrightarrow 2\ C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}SK \xrightarrow{CuSO_4} (C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S)_2\ Cu$$

$$2(C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S)_2Cu \longrightarrow (C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S\text{-}Cu)_2 + (C_2H_5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{-}S)_2$$

negru galben

2. Reacţia cu amine secundare (alifatice sau piperidină) : la 2 ml distilat se adaugă 2-5 picături de soluţie alcoolică de amină secundară 2 % şi 2-5 picături acetat de cupru 0,05 %, când apare un precipitat galben de ditiocarbamat de cupru :

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a). <u>dietilamina</u> :

$$(C_2H_5)_2NH + CS_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH} (C_2H_5)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-N(C_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{Cu(CH_3COO)_2} \left((C_2H_5)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S\right)_2 Cu + 2\ CH_3COOH + 2\ NH(C_2H_5)_2$$

b. <u>cu piperidina</u> :

$$C_5H_{11}N + CS_2 \longrightarrow C_5H_{10}N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH \xrightarrow{Cu(CH_3-COO)_2} (C_5H_{10}N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S)_2\ Cu +$$

$$+ 2\ CH_3COOH$$

3. <u>Reacţia de formare a sulfocianurii ferice</u>: 3-4 ml distilat se încălzesc pe baia de apă cu un exces de soluţie alcoolică de amoniac, apoi se evaporă la sicitate. Se reia reziduul cu puţină apă distilată, se acidulează cu HCl şi se filtrează pentru a îndepărta sulful depus din descompunerea H_2S. Filtratul se tratează cu $FeCl_3$ 2 %, când apare coloraţia roşie-sânge de $Fe(SCN)_3$:

$$S=C=S + HNH_2 \longrightarrow \underset{\underset{NH_2}{|}}{S=C-SH} \longrightarrow \underset{\underset{NH}{\|}}{HS-C-SH} \longrightarrow N\equiv C-SH + H_2S$$

$$3\ N\equiv C-SH \xrightarrow{3\ NH_3} 3N \equiv C-SNH_4 \xrightarrow{FeCl_3} Fe(SCN)_3 + 3\ NH_4Cl$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. DETERMINAREA NITRODERIVATILOR

7.1. NITROBENZENUL

A. Izolare

- din aer: se face prin recoltare folosind ca soluţie absorbantă ,acetona.

- din produse biologice: prin antrenare cu vapori.

B. Identificare

1. Nitrobenzenul are miros de migdale amare. Dacă este în cantitate mare, el cade la fundul vasului colector sub formă de picături uleioase.

2. La 5 ml distilat se adaugă 0,5 ml HCl conc., şi un fragment de zinc metalic, când nitrobenzenul este redus la anilină. Lichidul se alcalinizează slab pentru punerea în libertate a anilinei bază şi se divide în două porţiuni : în una se face identificarea anilinei prin reacţia Hoffmann, iar în cealaltă prin reacţia Jaquemin (vezi anilina).

Dacă nitrobenzenul este în cantitate mică, se va agita distilatul cu eter etilic într-o pâlnie de separare şi se izolează stratul eteric. După evaporarea eterului rămâne nitrobenzenul ca atare.

3. Reducerea nitrobenzenului se poate efectua şi cu clorură stanoasă în soluţie alcalină, după care se execută una din reacţiile pentru anilină.

4. Sărurile feroase sunt capabile să intre în reacţie redox cu grupările nitro; se obţine o coloraţie galben-verzuie- care virează la brun în mediu alcalin, datorită formării hidroxidului feric.

$$C_6H_5-NO_2 + 6\ Fe(OH)_2 + 4\ H_2O \longrightarrow C_6H_5-NH_2 + 6\ Fe(OH)_3$$

La câteva picături de sare Mohr 0,1 % (proaspăt preparată) în acid sulfuric 1o %, se adaugă câteva picături din soluţia apoasă de nitrobenzen şi apoi $NaHCO_3$ solid pentru alcalinizare.

Eliberarea CO_2 în timpul reacţiei previne antioxidarea hidroxidului feros.

<u>Diferenţierea nitrobenzenului de benzaldehidă.</u>

Nitrobenzenul nu se dizolvă în bisulfit, spre deosebire de benzaldehidă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8. DETERMINAREA AMINELOR

8.1. ANILINA

A. Izolare :

- din aer: se barbotează aerul prin acid sulfuric o,o1 N sau apă bidistilată;

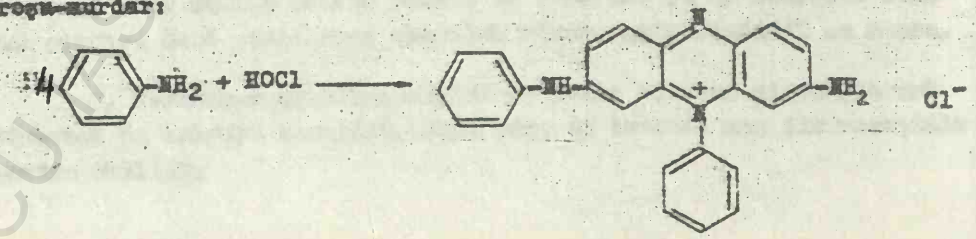
- din produse biologice : antrenare cu vaperi de apă, urmată sau nu de extragere cu solvent organic.

B. Identificare

a. Reacţia izonitrilului (reacţia Hoffmann): la 1 ml lichid se adaugă o,1 ml soluţie alcoolică de KOH 1o % şi 2 picături de $CHCl_3$; la fierbere se desvoltă miros neplăcut de izonitril (fenil-carbilamină) :

$$C_6H_5NH_2 + 3\ KOH + CHCl_3 \longrightarrow C_6H_5-N{=}C + 3\ KCl + 3\ H_2O$$

b. Reacţia meveinei: 1 ml lichid este tratat cu 1 ml hipoclorit de sodiu 1o %; apare o coloraţie albastră, ce virează încet la roşu-murdar:



c) Reacţia Jacquemin: la 1 ml lichid se adaugă 1 ml fenol 1 % şi o,5 ml hipoclorit de sodiu 1o %, când apare o coloraţie albastră, datorită formării fenilchinoniminei (v. „fenolul").

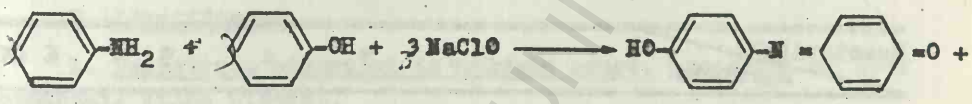
C. Dozare

Metoda spectrofotometrică pentru anilină (Metoda Alexeeva)

Metoda se referă la determinarea anilinei : $C_6H_5-NH_2$: vapori, din aerul zonelor de muncă.

Principiu Anilina în prezenţa fenolului şi a cloraminei sau hipocloritului de sodiu ca oxidant, dă o coloraţie albastră, prin formare de indofenol, colorimetrabilă (reacţia Jacquemin).

Sensibilitatea metodei este de o,5 µg/ml. Metoda nu este specifică, deoarece interferă şi alte amine aromatice (toluidină, paraanisidină, parafenilendiamină) ca şi amoniacul.



$$+ 3\ NaCl + 2\ H_2O$$

Reactivi

1. Soluţie absorbantă: apă bidistilată

2. Cloramină T : $CH_3-C_6H_4-SO_2N(Na)Cl \cdot 3\ H_2O$, soluţie 4 % (proaspăt preparată).

3. Fenol, soluţie 3 %.

4. Hidroxid de sodiu, soluţie 2 %.

5. Standard stoc: se cântăresc într-un balon cotat de 25 ml, în H_2SO_4 o,ol N: o cantitate de anilină pură (1_2 picături), astfel ca să se obţină o soluţie de ordinul a o,1 mg/ml.

6. Standard de lucru: o parte alicotă din standardul stoc se diluează cu H_2SO_4 o,ol N pentru a obţine o soluţie în care 1 ml = 1o µg anilină.

Recoltarea probelor

Se aspiră minimum 2 litri aer, cu un debit de o,2 litri/minut, prin două microabsorbitoare montate în serie, conţinând câte 2 ml soluţie absorbantă.

In afară de microabsorbitoarele destinate recoltării de probe, se prevăd încă două microabsorbitoare cu câte 2 ml soluţie absorbantă,

care se transportă în teren, fără a aspira pe prin ele, constituind probele martor.

Modul de lucru

Conținutul fiecărui microabsorbitor se transvazează separat în câte o eprubetă gradată, completându-se la 5 ml cu soluție absorbantă. Se adaugă 1 ml cloramină T 4% se agită, se lasă în repaus 2 minute, apoi se adaugă 1 ml soluție fenol și 0,5 ml soluție NaOH 2%.

In mod similar se prelucrează și probele martor.

Se măsoară extincția, după 15-2o minute, la spectrofotometrul Spekol, la λ = 615 nm în cuva de 1 cm., în compensație cu proba martor.

Curba de standardizare se face între 5 și 25 µg anilină, prin puncte din 5 în 5, în condițiile descrise mai sus. Cu extincțiile obținute se construiește curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Valorile extincțiilor pentru probe se raportează la curba standard, obținându-se concentrațiile C_1 și C_2 a anilinei, în µg din cele două microabsorbitoare.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6 (M)
Standard de lucru (1o µg/ml)	o,5	1,o	1,5	2,o	2,5	-
Conc. µg.	5	1o	15	2o	25	-
Apă bidistilată	4,5	4,o	3,5	3,o	2,5	5,o
Cloramină T 4%		-	o,5	- Agitare		
Fenol 3 %			1,o	- Agitare		
NaOH 2 %			o,5	- Agitare		
	repaus 1o-15 minute					

λ = 615 nm

Calculul

Rezultatele se exprimă în mg anilină/m^3 aer.

$$mg/m^3 \text{ aer} = \frac{C_1 + C_2}{V}$$

în care :

C_1 și C_2 = concentrația anilinei în µg

V= volumul de aer recoltat, în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru anilină CMA = = 5 mg/m^3 aer.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9. DETERMINAREA ACIDULUI CIANHIDRIC

A. Izolare

Acidul cianhidric se izolează din aer prin reţinere în soluţii absorbante, iar din produse biologice şi alte produse, prin distilare în mediu slab acid.

B. Identificare

1. Depistarea mirosului de migdale amare, procedeul nu este recomandat, fiind riscant.

2. Reacţii preliminare (identificare din aer, conţinut stomacal, organe, sânge).

Se execută cu ajutorul hârtiilor indicatoare; în cazul organelor (conţinutului stomacal), hârtiile se suspendă de capacul recipienţelor în care se găsesc produsele, având grijă să nu vină în contact cu acestea.

a) Reacţia Schönbein : hârtia îmbibată cu sulfat de cupru 0,05 %, apoi cu guaiac 4 % în alcool, se colorează în albastru în prezenţa acidului cianhidric. Reacţia se bazează pe proprietatea acidului cianhidric de a exalta potenţialul oxidant al cuprului, care singur nu oxidează guaiacul, dar în prezenţa acidului cianhidric îl oxidează la azonidă guaiaconică, după reacţiile:

$$CuSO_4 + 2\ HCN = Cu(CN)_2 + H_2SO_4$$

$$2\ Cu(CN)_2 + H_2O = Cu_2(CN)_2 + 2\ HCN + [O]$$

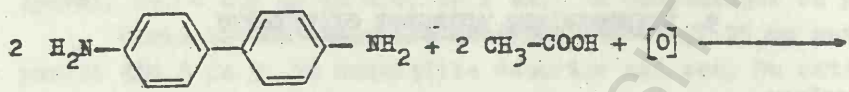
Reacţia este sensibilă (1/300 000), aproape instantanee, dar nespecifică, fiind dată şi de substanţele oxidante (clor, ozon, etc).

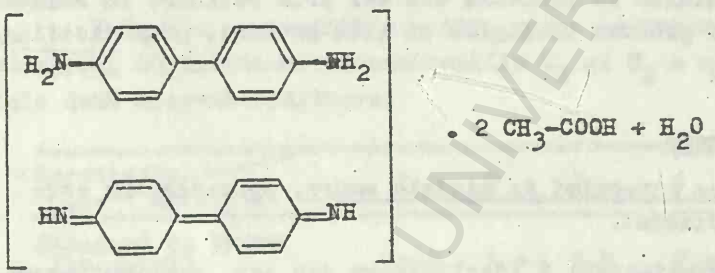
BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

b) Reacţia Gastaldi: hârtia îmbibată cu acetat de cupru o,28% şi apoi cu acetat de benzidină o,5 %, se colorează în albastru în prezenţa acidului cianhidric. Reacţia se bazează pe o dismutaţie cu formare de oxigen în stare născândă, care oxidează benzidina la produsul merichinoidic, albastru:

$$Cu(CH_3\text{-}COO)_2 + 2\ HCN = Cu(CN)_2 + 2\ CH_3\text{-}COOH$$

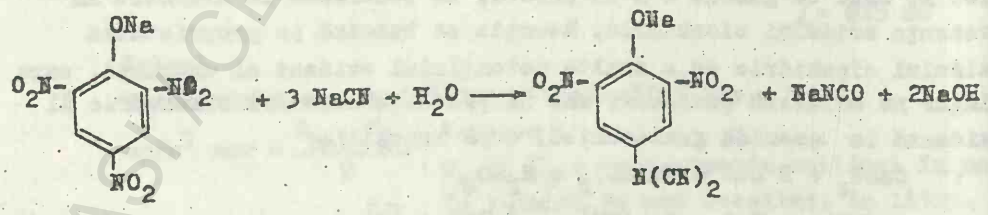
$$2\ Cu(CN)_2 + H_2O = Cu_2(CN)_2 + 2\ HCN + [O]$$





Reacţia este sensibilă, dar nespecifică.

c) Reacţia Guignard: hârtia îmbibată cu acid picric 1 %, uscată, apoi tratată cu Na_2CO_3 5 % şi uscată la temperatura camerei. In prezenţa acidului cianhidric, hârtia se înroşeşte prin formarea izopurpuratului, conform reacţiei :



Reacţia este specifică, sensibilă, dar se desfăşoară lent.

3. Reacţii pe distilat

a). Reacţia Guignard (v. mai sus).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

b) <u>Reacţia Chelle-Regnier</u> se bazează pe obţinerea albastrului de Prusia (albastru de Berlin). Se procedează astfel: la 5 ml distilat se adaugă o picătură soluţie de fenolftaleină, apoi se acidulează cu H_2SO_4 o,1N şi se realcalinizează net cu borax, până la apariţia culorii roz (dacă culoarea dispare, se mai adaugă borax); se adaugă câteva picături de $FeSO_4$ 2 %, apoi se acidulează uşor cu 4-5 picături HCl conc. Apare o culoare albastră datorată formării ferocianurii ferice. Reacţiile care au loc sunt:

$$2\ NaCN + FeSO_4 = Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4\ NaCN = Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$6\ \overset{2+}{Fe}SO_4 + 3/2\ O_2 + 3\ H_2O = 2\ \overset{3+}{Fe_2}(SO_4)_3 + 2\ Fe(OH)_3$$

$$3\ Na_4[\overset{2+}{Fe}(CN)_6] + 2\ \overset{3+}{Fe_2}(SO_4)_3 = \overset{3+}{Fe_4}[\overset{2+}{Fe}(CN)_6]_3 + 6\ Na_2SO_4$$

Sensibilitatea reacţiei este de 1/100.000. Pentru a mări sensibilitatea, se adaugă o picătură $BaCl_2$, când se formează $BaSO_4$, care se depune şi antrenează colorantul albastru de Prusia (de Berlin).

Reacţia s-ar putea executa şi cu $FeCl_3$, însă excesul de $FeCl_3$ conferă soluţiei o culoare galbenă, care ar masca culoarea verzuie a concentraţiilor mici de albastru de Berlin.

c). <u>Reacţia Liebig</u> (formare de sulfocianură ferică): încălzind la fierbere soluţia de analizat cu câteva picături de polisulfură de amoniu 10 %, se formează sulfocianura de amoniu. Se acidulează cu acid clorhidric pentru distrugerea excesului de polisulfură, se filtrează şi se tratează cu $FeCl_3$ 1 % (soluţie proaspăt preparată), când apare o coloraţie roşie datorită sulfocianurii ferice.

Reacţia este specifică:

$$CN^- + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow SCN^- + (NH_4)_2S$$

$$3\ SCN^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe(SCN)_3$$

d) <u>Reacţia cu azotat de argint</u>: se tratează soluţia de analizat cu câteva picături de $AgNO_3$ 1 %, când se formează un precipitat alb, insolubil în acid azotic, solubil în cianură alcalină. In exces de azotat de argint apare un precipitat alb de diciano argentat de argint:

$$KCN + AgNO_3 = AgCN + HNO_3$$

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2]$$

$$K[Ag(CN)_2] + AgNO_3 = Ag[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

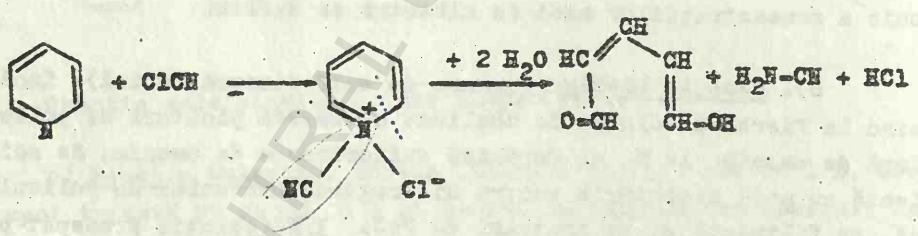
e) <u>Reacţia Dénigés</u> (cu azotat de argint şi iodură de potasiu) : ionul CN^- formează cu $AgNO_3$, AgCN solubilă în amoniac, iar excesul de $AgNO_3$ reacţionează cu KI dând AgI galbenă, insolubilă în amoniac.

$$KCN + AgNO_3 = AgCN + HNO_3$$

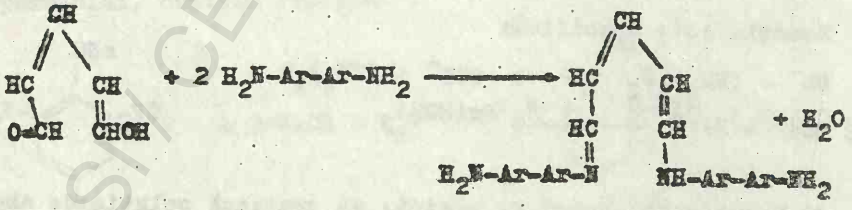
$$AgCN + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]\ CN$$

$$KI + AgNO_3 = AgI + KNO_3$$

f) <u>Reacţia de formare a bromurii (clorurii) de cianogen</u> : ionul CN^- formează cu apa de brom (clor), bromură (clorură) de cianogen. Aceasta se combină cu nucleul piridinic, deschizându-l, cu formare de aldehidă glutaconică, care se cuplează cu diamine aromatice (de exemplu: benzidina), obţinându-se baza Schiff, roşie (tehnica Truhaut) sau cu antipirina dimetilată, dând culoare albastră (tehnica Epstein).



aldehida glutaconică



C. <u>Dozarea spectrofotometrică a acidului cianhidric din ser</u>

(Metoda Chelle-Regnier)

<u>Principiul metodei</u>: Ionul cianură reacţionează cu sulfatul feros

dând ferocianura de potasiu, care tratată cu o sare ferică formează albastrul de Berlin, colorimetrabil.

Reacţia este specifică acidului cianhidric:

Reactivi:

1. Soluţie absorbantă NaOH, o,1 N.
2. Soluţie alcoolică de fenoftaleină 1 % ;
3. Acid sulfuric o,1 N.
4. Soluţie saturată de borax : se dizolvă prin încălzire 5 g borax în 1oo ml apă distilată .
5. Soluţie sulfat feros 2 % (cu câteva picături de clorură ferică 2 %).
6. Acid clorhidric concentrat.
7. Standard stoc: se dizolvă o,1 g KCN în 1oo ml NaOH o,1 N Se titrează argentimetric sau iodometric şi se stabileşte concentraţia exactă în CN^- : 1o ml soluţie standard stoc se tratează cu 5 ml iodură de potasiu 2o % şi se titrează cu azotat de argint o,o1 până la apariţia unei opalescenţe alb-gălbui dată de iodura de argint.

1 ml $AgNO_3$ o,o1 N corespunde la o,52 mg CN^-

8. Standard de lucru: Se diluează cu NaOH o,1 N o parte alicotă din standardul stoc, astfel încât soluţia să conţină 1oo /ug CN^-/ml. Soluţia se prepară extemporaneu.

Recoltarea probelor

Se aspiră aerul prin două vase spălătoare, conţinând fiecare câte 1o ml NaOH o,1 N. Se recoltează 4o-5o l aer cu viteza de 25 litri/oră, se notează l şi p.

Modul de lucru

Se iau câte 5 ml soluţie absorbantă din fiecare vas spălător, se tratează cu o picătură fenolftaleină 1 % când apare o culoare roşu-vişiniu, apoi se adaugă 5 ml acid sulfuric o,1 N când soluţia se decolorează (la nevoie se adaugă 2-3 picături în plus). Se realca - linizează net cu 2 ml soluţie saturată de borax, când apare o culoare roz-vişinie, se agită şi se lasă 5-1o minute în repaus . Se adaugă 1 ml sulfat feros 2 % când se formează un precipitat galben-verzui, apoi se adaugă 6 picături acid clorhidric concentrat, se agită până la dizolvarea precipitatului şi apariţia unei colorataii bleu-albastru. După 1o minute se măsoară extincţia la spectrofotometrul Spekol

la λ = 720 nm, în cuva de 1 cm în compensaţie cu proba martor.

Curba de standardizare se face între 70 şi 150 µg ioni CN^-, prin puncte din 20 în 20, în condiţiile descrise mai sus.

Cu extincţiile obţinute se construieşte, curba standard sau se calculează factorul de pantă.

Valorile extincţiilor pentru probe se raportează la curba standard, apoi se înmulţesc cu 2 (pentru că s-a lucrat cu 1/2 din soluţia absorbantă), obţinându-se concentraţia C a CN^- în µg.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (100 µg CN^-/ml)	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	-
Conc. µg	70	90	110	130	150	-
NaOH 0,1 N.	4,3	4,1	3,9	3,7	3,5	5,0
Fenoftaleină 1% sol.alcoolică			1 picătură			
H_2SO_4 0,1 N			5,0			
Borax, soluţie saturată			2,0	Agitare, 5-10' repaus.		
$FeSO_4$ 2 %.			1,0	Agitare		
HCl			6 picături	Agitare ,10' repaus		

λ = 720 nm

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg CN^-/m^3 aer.

$$mg/m^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$ în care :

C= concentraţia CN^-, în µg

V= volumul de aer recoltat în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru acidul cianhidric CMA = 1 mg/m^3 aer.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

D. Metoda colorimetrică pentru sulfocianură
(Reacţia Liebig).

Metoda se referă la determinarea sulfocianurii din sânge (ser) şi urină. HSCN apare prin metabolizarea HCN sau în procesul de putrefacţie. In mod fiziologic se produc sulfocianuri în organism, încât la persoanele normale (fără expunere la compuşii cianului) se găsesc următoarele cantităţi :

- în ser: la nefumători până la 2 mg sulfocianuri/100 ml
la fumători până la 3 mg sulfocianuri/100 ml

- în urină: la nefumători până la 15 mg sulfocianuri/litru ;
la fumători până la 26 mg sulfocianuri/litru .

Se consideră ca indice de expunere la compuşi ai cianului nivele sanguine peste 8 mg /100 ml şi eliminări urinare peste 30 mg/litru.

Când se urmăreşte CN^- în produse cadaverice este necesară transformarea HSCN în HCN prin oxidare cu acid cromic şi separare prin distilare a HCN (metoda Chelle).

Principiu. Dozarea HSCN se bazează pe formarea complexului $Fe(SCN)_3$ (vezi reacţia Liebig).

Reactivi

1. Acid tricloracetic 10 % ;

2. Nitrat feric 5 %; se dizolvă 12,5 g nitrat feric în 250 ml acid azotic 1 N.

3. Standard stoc: sulfocianură (tiocianat) de potasiu 0,1 % (aproximativ 1 ml = 1 mg).

4. Standard de lucru: se titrează soluţia stoc cu $AgNO_3$ 0,1N şi se calculează concentraţia exactă de KSCN. Se diluează cu apă astfel, încât să se obţină o soluţie 1 ml= 25 µg KSCN.

Se prepară extemporaneu din soluţia stoc care se titrează în aceeaşi zi.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Recoltarea probelor

Se recoltează sânge prin puncţie venoasă , se centrifughează timp de 5' la 3ooo turaţii/minut. Se colectează urină în vas curat. Este indicat să se cerceteze sulfocianurile în ser şi în urină cât mai curând după expunerea probabilă (până la 24 ore).

Modul de lucru

Se pipetează 2 ml ser şi se adaugă 2 ml acid tricloracetic lo %, se agită şi după lo minute se filtrează.

Se pipetează 5 ml urină şi se adaugă 5 ml acid tricloracetic lo % , se agită, după 5 minute se filtrează.

La 2 ml filtrat (corespunzând la 1 ml ser sau urină) se adaugă 3 ml nitrat feric şi se agită. In paralel se face un martor al reactivilor, cu 2 ml apă şi 3 ml nitrat feric 5 % şi un martor al urinei cu 2 ml filtrat de urină şi 3 ml apă (aceasta se face pentru fiecare probă de urină).

După lo minute se citeşte extincţia probelor de ser, la spectrofotometrul Spekol la λ = 47o nm, în cuva de 1 cm, în compensaţie cu martorul reactivilor, obţinându-se extincţia E_s.

Pentru urină se măsoară atât extincţia probelor (F_u), cât şi extincţia martorului urinei (E_o) , faţă de martorul reactivilor, în condiţiile descrise mai sus (conform schemei).

Reactivi(ml) / Eprubeta	Proba	Martorul urinei	Martorul reactivilor
Filtrat de urină	2,o	2,o	-
$Fe(NO_3)_3$ 5 % în HNO_3 1 N.	3,o	-	3,o
Apă distilată	-	3,o	2,o
Agitare, repaus lo '		λ = 47o nm	
	E_u	E_o	

Curba de standardizare se face între lo şi 5o /ug KSCN, prin puncte din lo în lo, măsurând extincţiile faţă de martorul reactivilor. Cu extincţiile obţinute se calculează factorul de pantă (A).

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (25 µg SCN^-/ml)	o,4	o,8	1,2	1,6	2,o	-
Conc. µg	1o	2o	3o	4o	5o	-
Apă distilată	1,6	1,2	o,8	o,4	-	2,o
$Fe(NO_3)_3$ 5% în HNO_3 1 N.			3,o			
	Agitare 1o' repaus					
	λ = 47o nm					

Calcul

- pentru ser: $E_S \cdot A = C_S$, în µg KSCN ;
- pentru urină: $(E_u - E_o) \cdot A = C_u$, în µg KSCN.

Rezultatele se exprimă în mg sulfocianură (KSCN) la 1oo ml ser sau la litru urină. Intrucât proba luată în lucru reprezintă 1 ml ser sau urină, rezultatele sunt:

mg sulfocianură/1oo ml ser = $C_S \cdot o,1$

mg sulfocianură/litru urină = C_u

Observaţii

1. In cazul mai multor determinări, când se lucrează în se - rie, pentru a nu se mai face pentru fiecare probă şi un martor al urinei, se procedează astfel: se lucrează probele, se citeşte extincţia E_p şi apoi se adaugă în fiecare probă 1 - 2 picături $Hg(NO_3)_2$, soluţie saturată şi se citeşte E_u.

$$3SCN^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe(SCN)_3$$

$$Fe(SCN)_3 + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow Hg(SCN)_2 + Fe^{3+} + 2NO_3^- + SCN^-$$

culoarea urinei

Nu se foloseşte $HgCl_2$ deoarece este greu disociabilă.

2. Subiectul examinat nu va lua medicament conţinând salicilaţi (aspirină, antinevralgice, etc) cu cel puţin 48 ore înainte de determinare, întrucât aceştia dau aceeaşi coloraţie cu sarea ferică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V. DETERMINAREA TOXICILOR MINERALI

METODE GENERALE DE IZOLARE (MINERALIZAREA)

Toxicitatea moleculară şi toxicitatea atomică

Aşa cum s-a arătat la capitolele despre toxici gazoşi şi volatili, dintre care o mare parte sunt compuşi organici - efectul lor toxic se datoreşte moleculei întregi sau unor funcţii prezente în moleculă şi nu elementelor componente. Toxicitatea benzenului este determinată de molecula întreagă C_6H_6 şi nu de atomul de C şi H; toxicitatea nitroderivaţilor se datoreşte funcţiei NO_2, respectiv CN etc. Acest gen de toxicitate este denumită toxicitate moleculară.

Dimpotrivă, în cazul toxicilor minerali, toxicitatea este conferită de elementul mineral din diferiţi compuşi:

- cation : As^{3+}; As^{5+}; Hg^{2+}; Mn^{2+}; Ba^{2+}; Tl^{+}; etc. ;
- anion : F^-; Br^-; B^{2-}; OCl^-; NO_2^- ; ClO_3^-; AsO_3^{3-} etc. ;
- sare : $Hg(CN)_2$. $Pb_3(AsO_5)_2$ etc. ;
- acizi şi baze tari: H_2SO_4 ; NaOH etc.

La cele mai multe cazuri, toxicitatea se datoreşte deci,nu moleculei întregi, ci elementului mineral. De exemplu, în compuşii de arsen, unde acesta se află, fie sub formă de cationi (As^{3+} sau As^{5+}), fie sub formă de anioni (AsO_3^{3-} sau AsO_4^{3-}) toxicitatea, de diferite intensităţi,este conferită de elementul arsen. Este aşa numita toxicitate atomică (Fabre). Ea se manifestă numai în cazul substanţelor solubile şi ionizabile. Exemplul clasic îl oferă bariul,la care sărurile solubile şi ionizabile ($BaCl_2$) sunt toxici puternici, iar sărurile insolubile ($BaSO_4$, $BaCO_3$) sunt netoxice.

Totuşi $BaCO_3$ poate fi solubilizat în organism de către HCl din sucul gastric, trecând în $BaCl_2$, ionizabil şi deci toxic.

Prin urmare, în cazul intoxicaţiei cu compuşi ai metalelor toxice, trebuie să se cerceteze în primul rând cationul (As, Hg, Pb etc.). Este însă necesar uneori să se precizeze şi natura anionului, care poate avea o toxicitate proprie : de exemplu $Hg(CN)_2$ este toxică atât datorită Hg^{2+}, cât şi CN^-. In intoxicaţiile cu acizi şi baze, se cercetează direct prezenţa acestora.

In practică, toxicologul este solicitat să separe, să identifice şi să dozeze toxici minerali din diverse produse.

Izolarea toxicilor minerali (săruri metalice, acizi, baze).

In organism toxicii minerali pot exista sub formă ionică sau de combinaţii complexe (proteinaţi ai metalelor grele) puţin sau deloc ionizabile.

Compuşii ionizabili pot fi uşor puşi în evidenţă în maceratul apos al produsului de analizat (organe, etc), pe când combinaţiile proteice ale metalelor grele neionizabile nu pot fi depistate direct. In acest caz se impune distrugerea materiei organice pentru a „demasca" toxicul, eliminând acţiunea perturbatoare a substanţelor proteice şi ionizându-l din nou.

Rezultă deci că toxicii minerali pot fi separaţi din produsele organice pe două căi:

- compuşii ionizabili (acizi, baze, săruri) nu necesită distrugerea materiei organice şi sunt separaţi prin : antrenare cu vapori, dializă, electrodializă, ultrafiltrare. prin membrană paroasă;

- compuşii neionizabili (compuşi ai metalelor grele) reclamă distrugerea materiei organice, pe cale uscată sau umedă.

Teste preliminare

In toate cazurile se recomandă folosirea iniţial, a unor teste preliminare de orientare.

Testul cel mai folosit este testul Reinsch : produsul de analizat se tratează cu HCl 1o % pentru descompunerea proteinaţilor metalelor grele şi obţinerea clorurilor ionizabile. Se menţine produsul timp de 1 1/2 oră pe B.M., apoi se filtrează prin tifon. Se introduce în lichid o sârmă de cupru decapată (degresată în alcool, eter şi apoi tratată cu HCl sau HNO_3 şi în final spălată cu apă distilată)

Ionii metalelor mai slab electropozitive (As, Hg, Sb) se vor depune pe sârmă sub forma unor pete. O tehnică îmbunătăţită este folosirea mai multor lame din diferite metale (zinc, fier, cupru şi platină); după culoarea petelor depuse pe una din lame, se deduce, cu oarecare siguranţă, metalul care se află în produsul de analizat.

Distrugerea materiei organice şi izolarea toxicilor minerali.

Operaţia de distrugere a materiei organice se realizează pe cale uscată sau umedă.

In raport cu condiţiile de lucru, distrugerea poate fi completă sau parţială, pentru a permite desfacerea ionică a toxicului din complexul organo-mineral iniţial.

La alegerea modului de distrugere trebuie să se ţină seama de:

- obţinerea unei mineralizări satisfăcătoare;
- evitarea pierderii de toxic prin volatilizare (Hg, F), deflagrare, absorbţie, etc.
- evitarea unei tehnici laborioase sau costisitoare;
- evitarea folosirii reactivilor în cantităţi mari (pentru a nu dilua produsul de analizat, în care deja toxicul se află în cantităţi mici, dispersat într-o masă mare de produs);
- în cazul distrugerii cu clor, este obligatorie îndepărtarea alcoolului, pentru a nu se produce explozie; în acest scop, produsul se alcalinizează uşor cu Na_2CO_3 şi se încălzeşte pe B.M. la 40-50° ;
- evitarea transformării toxicului în produşi nedecelabili (de exemplu trecerea fosforului şi hipofosfitului în acid fosforic);
- folosirea reactivilor puri şi a sticlăriei neutre, pentru a nu introduce în analiză, pe această cale, elementele cercetate (As, Pb, etc.).

Pentru distrugere, materialele se pregătesc în modul următor:

- produsele solide (alimente, plante) se mărunţesc şi se omogenizează;
- produsele lichide (urină, etc) în volume mari, se alcalinizează şi se concentrează pe B.M. (în cazul distrugerii cu clor) sau se evaporă la sicitate (în cazul distrugerii sulfonitrice);
- materialul în cantitate mare (viscere 300-500 g ; făină 100 g) se poate distruge în porţiuni mici, ce se reunesc apoi pentru analiza finală.

Principalele metode de distrugere a materiei organice în analiză toxicologică se pot reprezenta schematic astfel:

I. Calcinare (incinerare)
1. calcinare directă (simplă)
2. calcinare cu adaus de oxidant şi substanţe poroase
   a) azotat de potasiu (Orfila)
   b) oxid de magneziu (Gémeuil)
   c) oxid şi azotat de magneziu (Monthulé, Kohn-Abrest)
3. calcinare cu carbonat şi azotat de sodiu
4. calcinare în curent de oxigen (cu recuperarea metalelor volatile).

II. Oxidare umedă
1. distrugere cu clor nativ (acţiunea litică a clorului)
   $HClO_3 + HCl$
2. distrugere în mediu de H_2SO_4, singur sau cu adausuri (carbonizare sulfurică).
   a) H_2SO_4 (Flandin-Danger)
   b) $H_2SO_4 + HNO_3$ (metoda sulfonitrică Dénigés)
   c) $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O_2$ (Truffert)
   d) $H_2SO_4 + HNO_3 + HClO_4$ (Kahane)
   e) $H_2SO_4 + NH_4NO_3$ (Stepanov)

I. Distrugerea prin calcinare

Fiecare din metodele de distrugere uscată are avantajele şi dezavantajele ei.

1. Calcinarea directă permite:

- obţinerea unei cenuşi fără reziduu organic, în care metalul se găseşte în cea mai mare parte sub formă de carbonat ;

- concentrarea maximă a toxicului; în schimb : operaţia este laborioasă şi de lungă durată, necesitând uscarea prealabilă;

- are loc pierdere de toxic, atât prin umflare şi deborda-re, cât mai ales prin volatilizarea metalelor (Hg, Zn, Cd), a oxizilor metalici As) sau a sărurilor, în special cloruri (Sb, As) ;

- distrugerea este incompletă atunci când cărbunele este în-

clus în topirea carbonaţilor alcalini.

Pentru minimalizarea acestor inconveniente, calcinarea se face în prezenţă de oxidant şi alcalinizant.

2. Calcinarea cu adaus de oxidanţi (şi substanţe porcase): Încă Orfila a folosit ca oxidant azotatul de potasiu. Prin acest mod, faza reducătoare, în care compuşii sunt reduşi la metal (uneori volatili) este micşorată la maximum. Totuşi rămâne pericolul pierderii de toxic prin deflagrare (cărbunele împreună cu azotatul de potasiu formează un amestec exploziv).

Mai târziu Géneuil a adăugat ca oxidant şi în acelaşi timp alcalinizant, oxidul de magneziu; acesta deşi este oxidant slab, conferă porozitate masei de calcinat, uşurând oxidarea cu oxigen atmosferic. In plus, scade temperatura de combustie, minimalizând pierderile, mai ales că metalele oxiacide (As) trec sub formă de săruri nevolatile.

Metoda a fost îmbunătăţită ulterior de Marthulé şi Kohn-Abrest, care au adăugat o sursă de oxigen : azotatul de potasiu.

3. Calcinarea cu carbonat şi azotat de sodiu constituie o altă variantă a calcinării.

4. Calcinarea în curent de oxigen: deşi asigură o distrugere mai rapidă, poate produce pierderi de toxic, de aceea trebuie utilizată o aparatură specială pentru recuperarea produşilor minerali volatilizaţi.

Indiferent de variantă, calcinarea este exclusă pentru cercetarea mercurului.

II. Distrugerea pe cale umedă

Se realizează, fie cu clor născând, fie cu acizi oxigenaţi (H_2SO_4, HNO_3), cu sau fără adaus de alţi oxidanţi (H_2O_2, $HClO_4$, etc).

1. Distrugere cu clor născând

Metoda propusă de Dufles şi Millon (1838) a fost perfecţionată de Jacquelin (1845). Frésenius şi Babo (1844), Abreu (1849), Ogier (1891) şi mai târziu Stepanov.

Principiul metodei Distrugerea materiei organice se realizează prin acţiunea clorului liber (în stare născândă) , care rezultă prin descompunerea cloratului de potasiu în reacţie cu acidul clorhidric concentrat. Clorul reacţionează cu apa formând acid hipocloros, care dă naştere la oxigen printr-o reacţie al cărei echilibru este deplasat spre dreapta (în sensul formării oxigenului) în prezenţa substanţei organice, acceptor de oxigen. Au loc reacţiile :

$$KClO_3 + 6\ HCl = 3\ Cl_2 + KCl + 3\ H_2O \qquad (1)$$

$$2\ Cl + H_2O = HOCl + HCl \qquad (2)$$

$$2\ HOCl \longleftrightarrow 2\ [O] + 2\ HCl \qquad (3)$$

HCl nu trebuie să fie mai concentrat de 12 %, pentru că în cazul As s-ar forma $AsCl_3$, uşor volatilă.

Agentul oxidant al materiei organice este oxigenul care ia naştere prin descompunerea acidului hipocloros.

1.a. Varianta Fresenius - Babo. Tehnica de lucru

Materialul de analizat (100 - 500 g) cântărit şi mărunţit fin se introduce într-un balon Würtz.

Dacă proba biologică este lichidă se concentrează pe B.M. Dacă proba conţine alcool etilic,se supune evaporării pentru îndepărtarea acestuia, deoarece clorul în prezenţă de alcool etilic produce explozie.

In balonul Würtz se adaugă peste produsul de analizat 10-50 ml apă distilată şi $KClO_3$ cristale în cantitate de 1/10 faţă de greutatea probei supuse analizei.

Se montează balonul pe o baie de apă cu temperatura de 50-70°C. Balonului se adaptează o pâlnie de separaţie prin care se introduce acid clorhidric conc.,în porţiuni mici la intervale de 15 minute (50-100 ml acid clorhidric conc.).

Tubul lateral al balonului este introdus într-un vas spălător conţinând 20-30 ml soluţie NaOH 10 % sau apă distilată pentru captarea excesului de clor şi a compuşilor volatili care ar lua naştere din acţiunea clorului asupra arsenului ($AsCl_3$) (fig.19.)

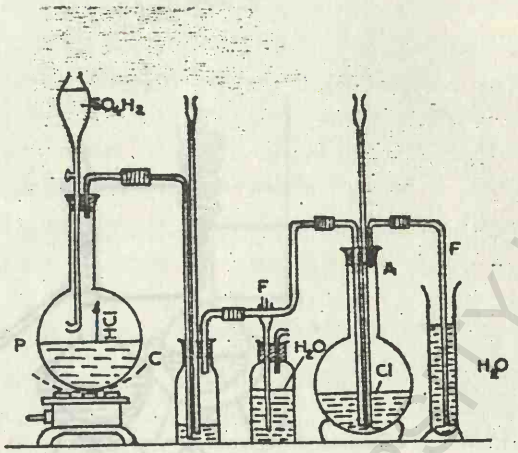


Fig.19. INSTALATIA DE MINERALIZARE CU CLOR NATIV
(Varianta Fresenius - Babo)

Operaţiunea de distrugere a materiei organice se consideră terminată când tot materialul a fost digerat şi lichidul are o culoare verde-gălbuie datorită clorului în exces, în general pe suprafaţa lichidului pluteşte un strat gălbui de grăsime .

1.b. Varianta Ogier

Toxicologul francez Ogier aduce îmbunătăţiri metodei Fresenius-Babo. Modificarea adusă de Ogier constă în trecerea unui curent de HCl gazos peste materialul de analizat amestecat cu $KClO_3$. Metoda are avantajul că timpul de distrugere este redus la maximum 1 oră pentru o cantitate de 1000-1500 g organe, însă pretinde prezenţa cercetătorului care conduce operaţiunea.

Tehnica de lucru

Materialul biologic cântărit şi mărunţit se aduce în balonul de distrugere A (fig.20), se adaugă apă până la volumul final de 1000-1500 ml, apoi clorat de potasiu în porţiunea de 1:10 faţă de greutatea materialului biologic.

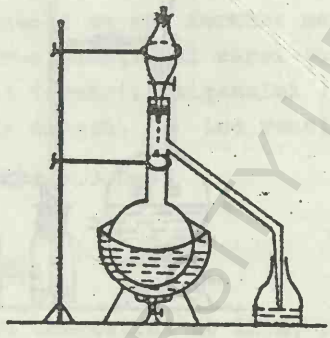


Fig.2o. INSTALATIA DE MINERALIZARE CU CLOR NATIV (Varianta OGIER)

La balon se adaptează un dop rodat cu două tuburi : prin unul din tuburi, care ajunge până la fundul balonului A; se aduce HCl gazos, prin celălalt, introdus într-un cilindru cu apă (B), se culeg porţiunile volatile şi excesul de clor. In balonul B se află HCl concentrat peste care se lasă să picure H_2SO_4 concentrat, prin pâlnia C. Balonul se încălzeşte şi HCl gazos trece în vasul spălător C, ce conţine HCl, apoi ajunge la robinetul cu trei căi E, prin care este dirijat, fie în balonul de distrugere A, fie în vasul spălător F (atunci când reacţia din balonul A este prea intensă).

Distrugerea materiei organice (cu excepţia grăsimilor şi glucidelor) este terminată în cca. 3o minute.

l.c. Varianta Stepanov. Organele sunt introduse într-un balon Pirex, închis cu un dop prin care trece un tub în spirală, cu rol de refrigerent (fig.21). Peste organe se adaugă HCl, atât cât este necesar pentru ca în final concentraţia să nu depăşească 12 %, apoi se adaugă mici cantităţi de $KClO_3$ (procedeu iniţiat de Fresenius-Babo).

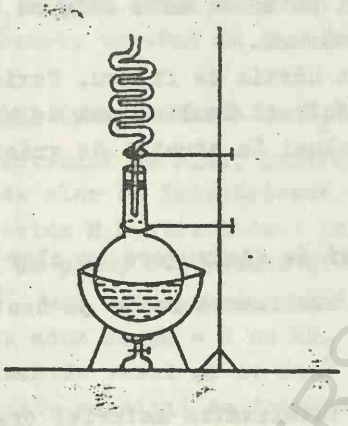


Fig.21. INSTALATIA DE MINERALIZARE CU CLOR
(Varianta Stepanov)

Instalaţia se montează pe baia de apă. Se continuă introducerea de clorat de potasiu, până ce culoarea lichidului rămâne galben-deschis-verzui, când distrugerea se consideră terminată.

In toate cele trei variante, mineralizarea se consideră terminată când masa din balon devine un lichid flaconos, galben-verzui.

Se filtrează, se diluează cu apă 1:1 şi se concentrează pe baia de apă. Se tratează mineralizatul cu $NaHSO_3$ cristale sau se barbotează SO_2 pentru eliminarea excesului de clor.

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = 2NaCl + H_2SO_4$$

Excesul de clor împiedică precipitarea sulfurilor cu H_2S (acesta ar fi oxidat la sulf).

$$Cl_2 + H_2S = 2HCl + S$$

Bioxidul de sulf (sau $NaHSO_3$) în plus reduce şi compuşii de As^{5+} la compuşii As^{3+}, mai uşor de depistat.

$$As^{5+} + S^{2-} = S + As^{3+}$$

Lichidul se răceşte, când la suprafaţă apare un strat de grăsime, iar la fund se depune un sediment verzui, format din ţesut

conjunctiv nesolubilizat, o parte din grăsimi şi bariul sub formă de $BaSO_4$, nu însă şi clorurile insolubile de Pb şi Ag şi nici sulfaţii de Pb şi Sr, căci mediul puternic acid asigură solubilitatea cantităţilor mici ale acestor săruri.

Se filtrează prin hârtie de filtru. Toxicii - în raport cu natura lor-se află fie dizolvaţi în lichidul de mineralizare, fie depuşi în sediment sau incluşi în stratul de grăsime de unde trebuie extraşi.

Avantajele metodei de distrugere cu clor născând:

- distrugerea se realizează rapid şi destul de economic.

Dezavantajele:

- nu se distruge totalitatea materiei organice; totuşi se obţine ionizarea tuturor metalelor, inclusiv a celor legate iniţial în compuşi organici;
- o parte din metale rămân insolubilizate pe filtru ($BaSO_4$ şi urme de $PbSO_4$ şi AgCl).

Tratarea depozitului de pe filtru:

Toxicii aflaţi în precipitatul de pe fund, în grăsime, sunt eliberaţi prin una din metodele următoare:

- se culege grăsimea şi se extrage cu eter de petrol; porţiunea insolubilă în eter se calcinează cu carbonat-nitrat (1:2);

- se filtrează; grăsimea de pe filtru, se spală cu puţină apă caldă, se răceşte, se spală din nou. Se repetă operaţia de spălare de 2-3 ori. Lichidul de spălare, conţinând urme de toxici din grăsimi, se adaugă la filtrat;

- masa obţinută la distrugere se filtrează prin hârtie de filtru pe care rămâne grăsimea şi reziduul insolubil. Filtratul se distruge împreună cu grăsimea, iar reziduul insolubil se solubilizează prin metoda sulfonitrică sau pe cale uscată, prin calcinare cu carbonat-nitrat (1:2).

$$BaSO_4 \longrightarrow BaCO_3$$

$$PbSO_4 \longrightarrow PbCO_3 \longrightarrow PbO + CO_2$$

$$2AgCl \longrightarrow Ag_2CO_3 \longrightarrow Ag_2O + CO_2$$

Reziduul se reia cu puţină apă (când se solvă sulfaţii alcalini solubili) şi apoi cu HNO_3 diluat (când se solvă toţi compuşii rezultaţi din topitura cu carbonat, trecând în ioni identificabili).

Tratarea filtratului (precipitarea cu H_2S)

Filtratul se concentrează pe B.M., pentru a îndepărta parţial excesul de clor. Urmele de clor se îndepărtează cu SO_2 sau $NaHSO_3$ (altfel clorul rămas ar oxida H_2S, trecându-l în sulf coloidal, ce poate induce în eroare). In plus, SO_2 reduce şi compuşii oxigenaţi superiori ai As^{5+} la As^{3+}, mai uşor precipitabili cu H_2S.

Apoi lichidul este adus la pH = 2 cu NH_3 şi se barbotează H_2S timp de câteva ore. Se închide vasul şi se lasă în atmosferă de H_2S timp de 12-14 ore. In aceste condiţii se formează sulfuri de culori specifice: galben (AsS_3, SnS_2, CdS); portocaliu (Sb_2S_3); brun(Bi_2S_3); negru (CuS, PbS).

Se filtrează.

Tratarea precipitatului

Precipitatul se spală cu apă saturată cu H_2S, apoi se tratează cu NH_3; acesta solvă As_2S_3, trecând în arseniură de amoniu şi acţionează asupra sulfului coloidal, dând $(NH_4)_2S$, ce solvă As_2S_3 şi Sb_2S_3, transformându-le în sulfosăruri solubile.

Se filtrează şi se evaporă la sec.

Reziduul obţinut se oxidează cu HNO_3 conc. şi H_2SO_4; se obţine arseniat şi Sb_2O_3 (care trece în $HSbO_3$).

Pe filtru rămân precipitatele sulfurilor de Hg, Bi, Cu. Ele se tratează cu HNO_3 diluat (solvă sulfurile de Bi şi Cu). Se filtrează; pe filtru rămâne HgS, ce se solvă în apă regală.

In porţiunile de lichid se cercetează prezenţa metalelor respective.

Tratarea filtratului de la precipitarea cu H_2S

Lichidul de la filtrare (după precipitarea cu H_2S) se alcalinizează cu NH_3 până la pH = 9-10, apoi se adaugă 1 g NH_4Cl şi se barbotează din nou H_2S.

Apariţia unui precipitat alb la adăugare de NH_4Cl indică prezenţa taliului, fiindcă se formează TlCl, insolubil. In funcţie de metalul prezent în soluţie, pot apărea precipitate de următoarele culori: alb (ZnS); roz (MnS); verde-murdar (Cr_2S_3); negru (Tl_2S; FeS).

Se filtrează, precipitatul se spală cu apă amoniacală, apoi se solvă în puţin H_2SO_4 diluat. Lichidul de la mineralizarea iniţială (filtratul) şi lichidele de la prelucrarea depozitului de pe filtru, se supun analizei prin metodologie clasică sau prin spectrofotometrie cu absorţie atomică etc.

2. Distrugerea sulfonitrică

Principiul metodei. Variantele distrugerii sulfonitrice se bazează pe proprietăţile oxidante, în primul rând ale H_2SO_4 şi HNO_3, completate de adjuvanţi (H_2O_2, $HClO_4$ etc.).

Iniţial Flandin şi Danger (1841) au folosit pentru distrugere H_2SO_4 (procedeu ce persistă astăzi numai la distrugerea alimentelor, prin metoda Kjeldahl).

De asemeni s-a folosit numai HNO_3 având însă dezavantajul de a se volatiliza uşor, producând pierderi de toxic prin deflagrare (explozie prin descompunerea vaporilor nitroşi).

Intrucât H_2SO_4 şi HNO_3, separat, nu pot distruge satisfăcător substanţele organice, s-a recurs la utilizarea lor împreună.

H_2SO_4 are, în afară de acţiunea oxidantă şi acţiune deshidratantă:

H_2SO_4 încălzit → $SO_2 + H_2O + O$ (oxidant)

H_2SO_4 încălzit → $H_2O + SO_3$ (deshidratează substanţa organică, pentru a reface H_2SO_4; distrugând-o)

HNO_3 acţionează asupra substanţei organice carbonizate în prealabil de H_2SO_4, ca un oxidant puternic, datorită oxigenului născând, după schema:

(Castagnou):

$2\ HNO_3 \rightarrow N_2O_3 + H_2O + 2\ O$ născând oxidează

$2\ NO_2 + H_2O + 1\ O$ oxigenul

$2\ NO$ (predomină vapori brun-roşii de NO_2) $+ H_2O + 3\ O$ substanţa, organică (atacată în prealabil de H_2SO_4)

In aceste condiţii, componentele substanţei organice sunt transformate în CO_2, H_2O, N_2.

Metoda a fost îmbunătăţită de :

BCU BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

- Pouchet, adaugă şi $KHSO_4$ distruge cărbunele, datorită ridicării temperaturii de fierbere;

- Gauthier şi Pouchet adaugă iniţial HNO_3, apoi H_2SO_4; se formează mici cantităţi de apă regală, datorită clorurilor din organe. După dezagregare, se adaugă din nou HNO_3 şi se încălzeşte până la început de carbonizare;

- Denigès scurtează timpul de distrugere prin folosirea ionilor de mangan drept catalizator;

- Meillère înlocuieşte capsula de porţelan printr-un balon, în care cade HNO_3 printr-o pâlnie cu robinet;

- Truffert grăbeşte distrugerea materiei organice, adaugând H_2O_2;

- Kahane adaugă $HClO_4$ (d= 1,61; 65 %), care la 303° atacă cărbunele (trebuie lucrat cu grijă, din cauza pericolului de explozie) (Fig.25).

- Stepanov distruge materia organică cu H_2SO_4 + NH_4NO_3 deci în condiţii mai blânde.

2.a. Distrugerea sulfonitrică - tehnica Denigès

Tehnica de lucru

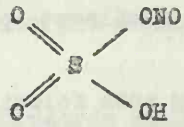
Materia organică (5o-1oo g) cântărită şi fin divizată, se aduce într-un balon Kjeldahl. Dacă materialul este lichid, se concentrează prin evaporare (prin aceasta se îndepărtează şi alcoolul, eventual prezent în material).

Se adaugă în balon 25 ml HNO_3 conc. şi câteva perle de sticlă pentru reglarea fierberii şi se încălzeşte pe sită la flacără mică (sau pe baie de nisip) sub nişă timp de 15-3o', urmărind să nu deborde prin spumare. Se adaugă apoi 2o ml H_2SO_4 conc. şi se continuă încălzirea până la apariţia vaporilor albi de trioxid de sulf. Apoi se adaugă HNO_3 conc. cu picătura până când lichidul devine clar şi îşi menţine culoarea galben-deschis. Se menţin probele încă 5-1o minute pe baie de nisip, după adaugarea de HNO_3.

Se verifică absenţa substanţelor organice astfel: 1-2 picături din soluţie din balon se aduc pe sticlă de ceas, se diluează cu 1-2 ml apă distilată şi se adaugă 1-2 picături permanganat de potasiu 2 %; în cazul mineralizării complete lichidul rămâne roz.

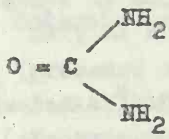
Lichidul se diluează 1:1 cu apă distilată, se concentrează pe B.M. şi se distrug vaporii nitroşi.

Vaporii nitroşi, aflaţi sub formă de acid nitrozilsulfuric sunt eliminaţi prin diluarea lichidului din balon cu apă distilată, când se formează prin hidroliză, acid sulfuric şi acid azotos:

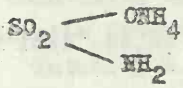


$$+ H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HNO_2$$

Acidul azotos se distruge prin adăugare de uree, sulfamat de amoniu, azidă de sodiu şi continuarea încălzirii 10-15 minute.



$$+ 2HNO_2 \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$



$$+ 2HNO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2N_2 + 3H_2O$$

Absenţa vaporilor nitroşi se cercetează cu difenilamină (brucină) sulfurică astfel: se tratează o picătură din lichid, pe o placă godată cu o picătură difenilamină (brucină) 1 % în H_2SO_4 concentrat - nu trebuie să apară o coloraţie albastră sau în cazul brucinei roşie-violacee.

In momentul când taionarea cu difenilamină sau cu permanganat de potasiu este negativă, lichidul este limpede, de culoare galbenpai (sau colorat altfel, când ionul este colorat) şi mineralizarea se consideră terminată.

La răcire, lichidul poate depune precipitat de $PbSO_4$, $BaSO_4$ sau chiar $CaSO_4$. Insolubilitatea completă a $PbSO_4$ se realizează prin adăugarea unui volum egal de alcool. Se separă precipitatul prin filtrare.

Filtratul se aduce la pH = 2 cu amoniac.

Se identifică şi se dozează toxicii după principiile chimiei analitice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.b. Distrugerea sulfonitrică - tehnica Kreşă şi Berg

Tehnica de lucru : Materia organică (1oo g) cântărită şi fin divizată se aduce într-o capsulă şi se tratează cu acid azotic concentrat (5o ml pentru fiecare 1oo g materie organică). Se încălzeşte uşor pe o sită de azbest, având grijă ca lichidul să nu spumeze şi să nu deverseze din capsulă.

După,15 minute materia este degradată. După răcire, lichidul, se filtrează prin vată de sticlă pentru separarea materiilor grase, apoi se spală în 3 rânduri cu câte 2o ml apă şi apele de spălare se reunesc cu filtratul. Lichidul se trece într-o pâlnie de separare, şi aceasta se fixează printr-o clemă de un stativ. Tija pâlniei se aranjează în gâtul unui balon Kjeldhal (sprijinit pe un triunghi) în care se află un amestec de 4o ml HNO_3 şi 1o ml H_2SO_4 pentru 1oo g material (fig.22).

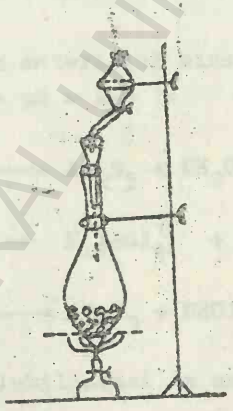


Fig.22. INSTALAŢIA DE MINERALIZARE SULFONITRICĂ

Amestecul se aduce la fierbere şi se lasă să picure lichidul din pâlnie (1 picătură/secundă). Pentru uniformizarea fierberii se introduc câteva bile mici de sticlă. Se continuă fierberea până ce tot lichidul din pâlnie s-a adus în balon, după care se încălzeşte amestecul până ce devine incolor sau galb gălbui, nu se mai degajă vapori nitroşi şi apar vapori albi şi înecăcioşi de SO_3.

Operaţiunea de mineralizare se va conduce de aşa manieră încât materia organică din lichidul desagregat să nu se carbonizeze (dacă

este cazul se adaugă în balon acid azotic).

Indepărtarea vaporilor nitroşi se face ca la metoda descrisă anterior.

Lichidul se dilueazâ cu apă distilată 1:1, se aduce la pH = 2-3 cu amoniac.

Soluţia obţinută serveşte la identificarea şi dozarea toxicului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. Determinarea arsenului

Arsenul se determină din organe, lichide biologice, corpuri delicte, alimente, aer etc.

A. Izolare

Cercetarea arsenului se face prin metoda Fresenius-Babo-Ogier. In timpul distrugerii materiei organice este obligatorie evitarea formării de compuşi de arsen volatili (As_2O_3, $AsCl_3$) sau de arsen elementar; arsenul trebuie transformat în anion arsenic, cu o mare stabilitate.

Arsenul se izolează din materialul mineralizat sub formă de sulfură (precipitare cu H_2S la pH = 2-3):

a. $2H_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6H_2O$

b. $H_3AsO_3 + 4HCl \longrightarrow H[AsCl_4] + 3H_2O$

$2H[AsCl_4] + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 8HCl$

Sulfura de arsen se solubilizează în amoniac, carbonat şi hidroxid de sodiu.

Soluţia obţinută se evaporă la sec şi reziduul se oxidează cu amestec de acid azotic concentrat şi acid sulfuric concentrat (1:1), adăugându-se 1-2 ml, se încălzeşte pe baie de apă sau de nisip până la apariţia vaporilor albi de trioxid de sulf.

După răcire, reziduul se reia cu apă distilată şi cu soluţia care conţine arsen sub formă de H_3AsO_4, se fac reacţiile de identificare :

$$\overset{3+}{As_2}\overset{2-}{S_3} + 28\overset{5+}{H}NO_3 + 4H_2O = 6H_3\overset{5+}{As}O_4 + 9H_2\overset{6+}{S}O_4 + 28\overset{2+}{N}O$$

B. Identificare

1. Cu hidrogenul sulfurat ,în mediu de acid clorhidric, la pH = 2 - 3 se formează sulfura de arsen,precipitat de culoare galbenă:

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S + H_2O$$

$$H_3AsO_3 + 4HCl = H[AsCl_4] + 3H_2O$$

$$2H[AsCl_4] + 3H_2S = As_2S_3 + 8HCl$$

2. Reacţie Bettendorf : se tratează 1-2 ml soluţie de analizat cu 1 ml clorură stanoasă ($SnCl_2$ lo %) în acid clorhidric concentrat, când se formează o coloraţie sau un precipitat brun de arsen elementar.

$$2AsCl_3 + 5SnCl_2 \longrightarrow 2As + 5SnCl_4$$

3. Reacţia Engel-Bougault : se tratează 1 ml soluţie de analizat cu 5 ml reactiv Bougault şi se menţine 3o minute pe baia de apă la fierbere, când apare o coloraţie sau precipitat brun de arsen elementar:

$$4H_3\overset{+3}{As}O_3 + 3NaH_2\overset{+1}{P}O_2 = 4\overset{0}{As} + 3NaH_2\overset{+5}{P}O_4 + 6H_2O$$

Reacţia poate fi catalizată prin adăugarea unei picături de soluţie de iod o,1N. Ea este interferată de: Hg^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+} etc.

Sensibilitatea reacţiei : o,o5 µg As.

Reactivul Engel-Bougault : se dizolvă lo g hipofosfit de sodiu în lo ml apă distilată, se aduce la 2oo ml cu acid clorhidric conc.şi se filtrează.

4. Reacţia cu molibdat de amoniu: se încălzesc 1-2 ml soluţie de analizat - care conţine AsO_4^{3-} - cu o,5 ml soluţie de molibdat de amoniu 1 % în acid sulfuric 3N şi 1 ml acid azotic conc., când apare o coloraţie sau un precipitat galben de arsenomolibdat de amoniu.Dacă se adaugă câteva picături dintr-un reducător - acid ascorbic 1 %, sulfat de hidrazină o,5 % - se formează albastru de molibden.

$$H_3\overset{5r}{As}O_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] +$$

$$+ 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

$$\downarrow \text{ reducere}$$

$$(MoO_2)_2(MoO_4)_3$$

Sensibilitatea reacţiei este de 0,5 µg/ml.

Compuşii As^{3+} trebuie să fie, în prealabil, oxidaţi la As^{5+}, după care se execută reacţia de mai sus.

5. <u>Reacţia cu mixtură magneziană</u> - 1 - 2 ml soluţie de analizat la tratare cu mixtură magneziană în mediu intens amoniacal, dă un precipitat alb de arseniat-amoniaco-magnezian :

$$H_3AsO_4 + MgCl_2 + 3NH_4OH = \overset{+}{NH_4}\overset{2+}{Mg}AsO_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$$

Mixtura magneziană se prepară astfel: 5 g clorură de magneziu şi 5 g clorură de amoniu se dizolvă în 50 ml apă, se adaugă 35 ml amoniac şi se completează cu apă distilată la 100 ml.

6. <u>Reacţia Gutzeit:</u>

<u>Principiu:</u> combinaţiile oxigenate ale arsenului sunt reduse de hidrogenul în stare născândă la hidrogen arseniat, iar acesta formează cu azotatul de argint un compus de culoare galben-verzui, iar la umectare apare culoarea neagră :

$$As_2O_3 + 12H \longrightarrow 2H_3As + 3H_2O$$

$$H_3As + 3AgNO_3 \longrightarrow Ag_3As + 3HNO_3$$

$$Ag_3As + 3AgNO_3 \longrightarrow Ag_3As \cdot 3AgNO_3 \text{ (galben-verzui)}$$

$$Ag_3\overset{3-}{As} \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O \longrightarrow 6Ag + H_3\overset{3+}{As}O_3 + 3HNO_3$$

<u>Tehnica de lucru</u> : se introduc într-o eprubetă 1-2 ml soluţie de analizat şi se adaugă 2-3 ml HCl conc. şi 2-3 granule de zinc. Se astupă imediat cu un dop de vată îmbibată în prealabil într-o soluţie de acetat de plumb. şi apoi uscată (pentru reţinerea H_2S), iar

BCU MS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deasupra dopului se aşează o hârtie de filtru pe care se pun câteva cristale de $AgNO_3$. Hidrogenul arseniat degajat colorează cristalele în galben-verzui, iar la umectare cu apă apare culoarea neagră datorită argintului.

Sensibilitatea reacţiei este de lo μg As. Reacţia nu este specifică.

7. Reacţia Cribier

Principiu: combinaţiile oxigenate ale arsenului sunt reduse de către hidrogenul în stare născândă la hidrogen arseniat, iar acesta se fixează pe o hârtie de filtru îmbibată cu $HgCl_2$ 5 % sau $HgBr_2$ 5 %, pe care o colorează în funcţie de concentraţia în H_3As, de la galben-portocaliu la brun şi negru.

$$H_3As + HgCl_2 \longrightarrow H_2As \cdot HgCl + HCl \qquad \text{-galbenă}$$

$$H_3As + 2HgCl_2 \longrightarrow HAs(HgCl)_2 + 2HCl \qquad \text{-portocalie}$$

$$H_3As + 3HgCl_2 \longrightarrow As(HgCl)_3 + 3HCl \qquad \text{-brună}$$

$$2H_3As + 3HgCl_2 \longrightarrow As_2Hg_3 + 6HCl \qquad \text{-neagră}$$

Sensibilitatea reacţiei este de lo μg arsen.

Descrierea aparatului Cribier şi modul de lucru sunt redate la hidrogenul arseniat.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. Determinarea Stibiului

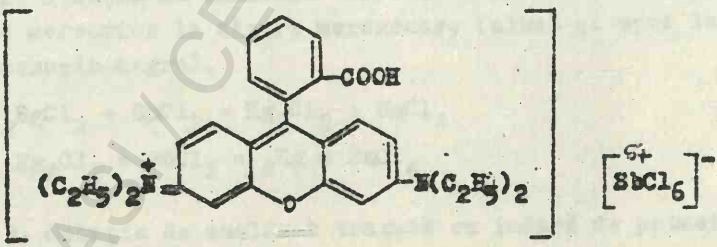
A. Izolare

Stibiul, sub formă de pulberi şi aerosoli de minereuri (stibina, etc.), este reţinut din aer în soluţii absorbante sau pe dispozitive filtrante.

Pentru cercetarea din material biologic se face mineralizarea prin metoda Ogier sau Denigès , de unde se izolează sub formă de sulfură (Sb_2S_3) şi se aduce în soluţia de analizat ca triclorură de stibiu ($SbCl_3$) cu ajutorul HCl concentrat.

B. Identificare:

1. Soluţia de analizat clorhidrică (HCl conc.) se tratează cu 2-3 cristale de $NaNO_2$ pentru a oxida Sb^{3+} la Sb^{5+} şi se încălzeşte la fierbere pentru a îndepărta vaporii nitroşi (la nevoie se poate adăuga uree). Soluţia clorhidrică de Sb^{5+} se tratează cu câteva picături de Rodamină B 0,05 %, când se obţine o coloraţie violetă-albastră, extractibilă în benzen.



2. Soluţia de analizat tratată cu un curent de H_2S formează un precipitat galben de sulfură stibioasă, solubilă în HCl.

$$2Sb^{3+} + 3H_2S \longrightarrow Sb_2S_3 + 6H^+$$

BCUIAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

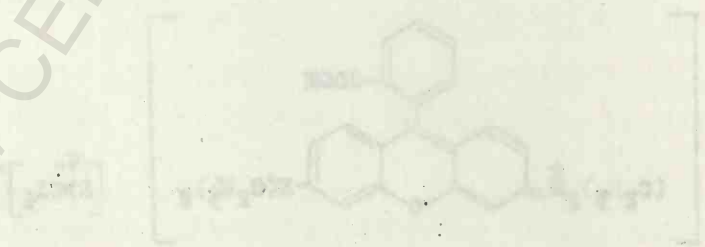
$$Sb_2S_3 + 6HCl \longrightarrow {}_2SbCl_3 + 3H_2S$$

3. Soluţia de analizat, slab acidă, tratată cu IK 5 % precipită iodura de stibiu de culoare galbenă, solubilă în acid clorhidric.

$$Sb^{3+} + 3\ KI = SbI_3 + 3K^+$$

4. Soluţia de analizat concentrată, ce conţine Sb^{3+} reduce la cald reactivul fosfomolibdenic la albastru de molibden (deosebire de Sb^{5+}).

5. Soluţia de analizaţ ce conţine Sb^{3+} nu dă reacţie cu reactivul Bougault (deosebire de As).



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Determinarea mercurului

A. Izolare

Mercurul sub formă de vapori şi compuşii săi sub formă de aerosoli şi pulberi sunt reţinuţi din aer în soluţii absorbante.

Cercetarea mercurului în material biologic se face după o prealabilă mineralizare prin metoda Fresenius-Babo. Nu se foloseşte metoda Denigès deoarece au loc pierderi de mercur.

Din materialul mineralizat, mercurul se izolează sub formă de sulfură, după precipitare cu H_2S. Sulfura de mercur se dizolvă în apă regală şi se concentrează pe B.M. la sec. Reziduul se dizolvă în puţină apă distilată, după care se execută reacţii de identificare în soluţia obţinută.

B. Identificare:

1. Soluţia de analizat tratată cu un curent de H_2S în mediu de HCl (pH = 2-3) formează un precipitat negru de HgS.

$$Hg^{2+} + S^{2-} = HgS$$

2. Soluţia de analizat tratată cu reactiv Bettendorf reduce sărurile mercurice la săruri mercuroase (albe) şi apoi la mercur metalic (cenuşiu-negru).

$$_2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = {}_2Hg + SnCl_4$$

3. Soluţia de analizat tratată cu iodură de potasiu 5 % formează iodura mercurică de culoare roşie.

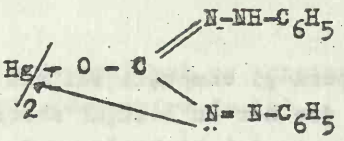
$$Hg^{2+} + KI = I_2Hg + {}_2K^{+}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Soluţia de analizat tratată cu cromat de potasiu la % în prezenţa mercurului formează cromatul mercuric de culoare galbenă care la fierbere trece în roşu.

$$Hg^{2+} + K_2CrO_4 = HgCrO_4 + 2K^+$$

5. Soluţia de analizat tratată cu 2-3 picături reactiv Cazeneuve (soluţie saturată de difenilcarbazonă în benzen) sau cu reactiv Stokes (soluţie alcoolică de difenilcarbazonă) în prezenţa mercurului se obţine o coloraţie violetă.



6. Soluţia de analizat, slab acidulată tratată cu reactivul Cheramy (soluţie de iodură - clorhidrat de chinină) se obţine o opalescenţă sau un precipitat galben alb de tetraiodomercurat de chinină.

Reactivul Cheramy: 1 g IK împreună cu o,25 g chinină clorhidrică se dizolvă în 100 ml apă distilată.

C. Dozarea mercurului din aer (nefelometric)

Metoda Polejaev

Principiu:

Vaporii de mercur se fixează după aspirare, pe o soluţie apoasă iod-iodurată când se formează iodura mercurică (HgI_2) de culoare roşie. Aceasta cu iodura cuproasă albă, formată concomitent, conferă amestecului o culoare roz-portocalie, în raport cu concentraţia în ioni de mercur. Excesul de iod, care deranjează reacţia de culoare, se îndepărtează prin adăugare de sulfit de sodiu şi carbonat acid de sodiu.

Reacţiile care au loc sunt următoarele:

$$Hg + I_2 + KI = HgI_2 + KI$$
$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$
$$K_2[HgI_4] + 2CuCl_2 = HgI_2 + I_2 + 2KCl + Cu_2Cl_2$$
$$2KI + Cu_2Cl_2 = Cu_2I_2 + 2KCl$$
$$I_2 + Na_2SO_3 + 2NaHCO_3 = 2NaI + Na_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi:

1. Soluţia absorbantă : Se dizolvă 2,5 g iod şi 3o g KI în cât mai puţină apă distilată, apoi se aduce la 1 litru.

2. Soluţie $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 7 % sau

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1o %

3. Soluţie de $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (33,3 % - 2,5N) sau

Na_2SO_3 anh. (15,1 %).

4. Soluţie de $NaHCO_3$ (fără carbonaţi) 8 %

5. Soluţie compusă:

Se introduce într-un cilindru gradat: 1o ml sare cuprică (r.2.) şi în porţiuni mici 2o ml sulfit de sodiu (r.3); după dizolvare apare un precipitat alb-verde. Se adaugă 45 ml soluţie bicarbonat de sodiu (r.4). Dacă soluţia este tulbure, se filtrează. Soluţia compusă este nestabilă şi se prepară extemporaneu.

6.a. Standard stoc:

Se cântăresc o,1354 g $HgCl_2$ p.a. şi se dizolvă într-un balon cotat de 1 litru cu puţină soluţie absorbantă, după care se completează la semn tot cu soluţie absorbantă. Se obţine un etalon ce conţine o,1 mg Hg^{2+}/ml.

b. Standard de lucru:

Se diluează soluţia standard stoc de 1o ori cu soluţia absorbantă. Se obţine soluţie etalon de lucru, ce conţine o,o1 mg Hg^{2+} pe 1 ml.

Recoltarea probelor

Se aspiră aerul de cercetat cu o viteză de o,5 l/min prin două microabsorbitoare legate în serie, conţinând fiecare câte 2 ml soluţie absrobantă. Se notează t şi P aerului.

Modul de lucru :

Se reunesc soluţiile din cele două microabsorbitoare şi se aduc la 4 ml cu soluţie absorbantă. Aceste probe se lucrează concomitent cu scara etalon după cum urmează:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi (ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (1o µg/ml)	o,5	o,7	o,9	1,1	1,3	-
Conc.µg	5	7	9	11	13	-
Soluţie absorbantă	3,5	3,3	3,1	2,9	2,7	4,o
Soluţie compusă	3,o ml - Agitare -					
R e p a u s 1o'						
Se compară ochiometric						

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg Hg pe m^3 aer, ţinând cont de volumul de aer aspirat, temperatură şi presiune.

mg/m^3 aer = $\frac{C}{V}$ unde : C= concentraţia Hg ;
V= volumul de aer recoltat, în litri.

Normele republicane în vigoare prevăd pentru mercur CMA=o,o5 mg/m^3.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Determinarea bismutului

A. Izolare

Cercetarea bismutului din material biologic se face după o mineralizare prealabilă prin metoda Fresenius - Babo.

Se izolează din materialul mineralizat sub formă de sulfură (Bi_2S_3), se separă prin filtrare şi apoi se dizolvă în acid azotic 1:1.

B. Identificare

1. Soluţia de analizat tratată cu iodură de potasiu 5 % formează un precipitat de iodură de bismut neagră (BiI_3), care se dizolvă în exces de reactiv cu formare de iodobismutat de potasiu de culoare galben-portocalie.

$$Bi(NO_3)_3 + 3KI = BiI_3 + 3KNO_3$$

$$BiI_3 + KI = K[BiI_4]$$

2. Soluţia de analizat tratată cu stanit alcalin (R-Bettendorf) formează bismut metalic, fin divizat de culoare neagră.

$$2Bi(NO_3)_3 + Na_2[Sn(OH)_4] + 6NaOH = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaNO_3$$

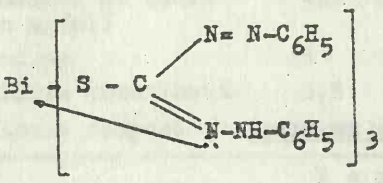
Stanitul se prepară din $SnCl_2$ în HCl concentrat şi tratat cu NaOH 4N până când precipitatul format se dizolvă.

3. Soluţia de analizat tratată cu H_2S formează sulfura de bismut (Bi_2S_3) de culoare brună, solubilă în HCl concentrat sau HNO_3 diluat, la cald.

$$Bi(NO_3)_3 + H_2S = Bi_2S_3 + 6HNO_3$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Soluţia de analizat tratată cu ditizonă cloroformică, formează la pH = 4-8,5 în urma alcalinizării cu NH_3 o coloraţie portocalie, datorită complexului intern de ditizonat de bismut.



5. Soluţia de analizat tratată cu hidroxizi alcalini formează hidroxid de bismut -$Bi(OH)_3$ - precipitat alb, care la fierbere se îngălbeneşte uşor în urma deshidratării, formându-se hidroxid de bismutil.

$$Bi(NO_3)_3 + 3KOH = Bi(OH)_3 + 3KNO_3$$

$$Bi(OH)_3 \longrightarrow BiO(OH) + H_2O$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. Determinarea cuprului

Analiza toxicologică a cuprului şi compuşilor săi se face din aer, apă, alimente şi produse biologice.

A. Izolare

In aer, cuprul şi compuşii se găsesc sub formă de pulbere şi aerosoli,. Izolarea se face prin metodologia generală aplicată pentru pulberi, utilizându-se tehnica corespunzătoare metodei de determinare.

Din alimente şi produse biologice se determină, după o prealabilă distrugere a materiei organice printr-o metodă de mineralizare convenabilă (calcinare , prin metoda Fresenius-Babo sau metoda Denigès).

Din mineralizat se izolează sub formă de sulfură. Sulfura de cupru se dizolvă în acid azotic (1:1).

$$Cu^{2+} + H_2S \longrightarrow CuS + 2H^+$$

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

Soluţia azotică se evaporă pentru îndepărtarea excesului de reactiv, iar reziduul se dizolvă în apă; soluţia rezultată va servi pentru identificarea ionului de cupru.

B. Identificare

1. La tratarea soluţiei cu ferocianură de potasiu 1o % se obţine un precipitat roşu-brun de ferocianură de cupru, insolubil în acizi diluaţi, solubil în amoniac când dă o coloraţie albastră $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$:

BCU/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$2Cu^{2+} + \left[Fe(CN)_6\right]^{4-} = Cu_2\left[Fe(CN)_6\right]$$

Sensibilitatea reacţiei : o,oo4 mg Cu^{2+}/ml.

2. Reacţia Spacu : cu piridina se formează complexul $CuPy_2^{2+}$, albastru, care la adaus de sulfocianură de potasiu sau amoniac 2o % trece în coloraţie sau precipitat verde-mazăre, extractibil în clorofom. Sensibilitatea reacţiei : lo µg/ml.

$$CuSO_4 + 2Py + 2KSCN = \left[CuPy_2\right](SCN)_2 + K_2SO_4$$

3. Reacţia Montequi: cu tetratiocianomercuriatul de amoniu , cuprul dă un precipitat brun-verde.

$$\left[Hg(SCN)_4\right](NH_4)_2 + CuSO_4 = Cu\left[Hg(SCN)_4\right] + (NH_4)_2SO_4$$

Reactivul se prepară astfel: se solvă 8 g $HgCl_2$ şi 9 g NH_4SCN în loo ml apă.

4.Cu hidroxidul de amoniu lo % dă un precipitat verde pulverulent de sare bazică cuproasă care în exces de reactiv trece în soluţie de culoare albastră-albastru de azur - se formează sulfatul amoniaco-cupric.

$$2\,CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 6NH_4OH + (NH_4)_2SO_4 = 2Cu(NH_3)_4SO_4 + 8H_2O$$

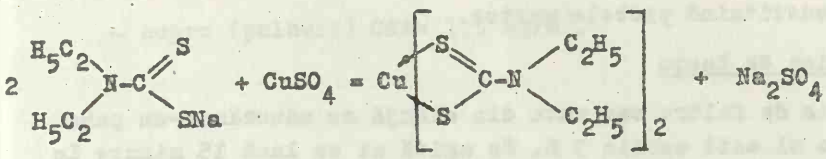
5. Cu sulfocianura de amoniu 2o % cuprul dă un precipitat galben-verde, iar în soluţie concentrată,un precipitat negru de $Cu(SCN)_2$, care prin dismutaţie trece în CuSCN alb şi ditiocian:

$$CuSO_4 + 2NH_4SCN = \underset{\text{negru}}{Cu(SCN)_2} + (NH_4)_2SO_4$$

$$2Cu(SCN)_2 = \underset{\text{alb}}{2Cu(SCN)} + (SCN)_2$$

6. Cu soluţie de dietilditiocarbamat de sodiu o,2 % se obţine un precipitat sau o coloraţie galben -brună, extractibilă în benzen:

BCU IAŞI / CETATEA UNIVERSITARĂ LIBRARY

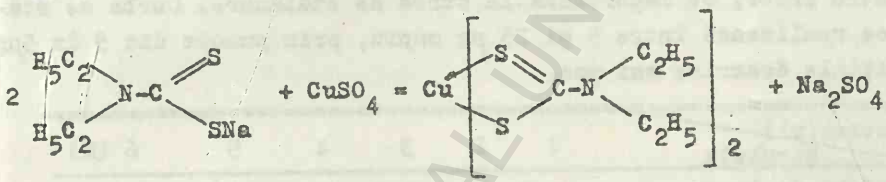


7. Cu ditizona o,o5 % în cloroform în mediu slab acid se formează ditizonatul de cupru, violet.

C. Dozarea spectrofotometrică din aer

Principiul metodei

Sărurile de cupru reacţionează cu dietilditiocarbamatul de sodiu, dând dietilditiocarbamatul de cupru, de culoare galbenă, colorămetrabil:



Sensibilitatea metodei este de 1,5 μg/ml. Metoda nu este specifică, interferă plumbul (care însă poate fi eliminat), fierul, manganul şi zincul, în cazul când se află în cantităţi de peste 3 mg.

Reactivi:

1. Acid azotic 3 %;
2. Acid sulfuric 5 %;
3. Dietilditiocarbamat de sodiu, soluţie o,1 %;
4. Standard stoc: se dizolvă o,392o g sulfat de cupru, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în loo ml apă distilată. 1 ml = 1 mg cupru.
5. Standard de lucru: se dizolvă soluţia etalon stoc, în proporţie de 1:loo. 1 ml = lo μg cupru.

Recoltarea probelor

Aerul se aspiră cu un debit de 15 litri/minut (minimum loo litri aer) printr-un dispozitiv filtrant cu două rondele de hârtie de filtru suprapuse sau printr-o alonjă cu vată de sticlă.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In afară de dispozitivele destinate recoltării de probe, se prevăd încă două, care se transportă în teren, fără a se aspira aer prin ele, constituind probele martor.

Tehnica de lucru

Hârtia de filtru sau vată din alonjă se aduce într-un pahar, se adaugă 2o ml acid azotic 3 %. Se agită şi se lasă 15 minute în contact. Lichidul de extracţie se trece cantitativ într-o capsulă de porţelan, spălându-se de câteva ori filtratul în porţiuni mici cu acid azotic 3 %. Se evaporă la sec pe baia de nisip. Peste reziduu se adaugă o,1 ml acid sulfuric 5 %, 2 ml apă şi se agită cu o baghetă. Se filtrează printr-un filtru mic, umectat într-o eprubetă gradată, spălându-se capsula şi filtrul cu apă distilată, până la un volum de 1o ml. In eprubetă se adaugă o,5 ml dietilditiocarbamat de sodiu o,1 % şi se agită.

In paralel se lucrează martorul, la fel ca şi probele.

După 5 minute se măsoară extincţia la spectrofotometrul Spekol, la λ =47o nm, în cuva de 1 cm, faţă de martor. Valorile obţinute pentru probe, se raportează la curba de etalonare. Curba de etalonare se realizează între 5 şi 25 µg cupru, prin puncte din 5 în 5µg, în condiţiile descrise mai sus.

Reactivi(ml) / Eprubeta	1	2	3	4	5	6 (M)
Standard de lucru (1o µg/ml)	o,5	1,o	1,5	2,o	2,5	-
Conc. µg.	5	1o	15	2o	25	-
Apă bidistilată	9,5	9,o	8,5	8,o	7,5	1o,o
Dietilditiocarbamat de sodiu o,1%			o,5	-Agitare-		
	R e p a u s 5'			λ = 47o nm		

Calcul

Rezultatele se exprimă în mg cupru/m^3 aer :

$$mg/m^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

în care :

C= concentraţia cuprului, µg ;

V= volumul de aer.recoltat, în litri;

Normele republicane în vigoare prevăd pentru:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- cupru (fumuri) CMA = 0,2 mg/m^3 ;
- cupru (pulberi) CMA= 1,5 mg/m^3.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. Determinarea cadmiului

A. Izolare

Cadmiul şi compuşii săi, sub formă de aerosoli şi pulberi sunt reţinuţi din aer în soluţii absorbante (acizi minerali diluaţi) sau pe dispozitive filtrante. Cadmiul din produse biologice şi alte produse (alimente contaminate etc) necesită, în prealabil, eliberarea din substanţa organică prin mineralizare (cu acizi sau calcinare). Se izolează sub formă de sulfură de culoare galbenă, solubilă în acid azotic 1 :1. Soluţia rezultată se evaporă la sec pentru îndepărtarea excesului de acid, reziduul se dizolvă în apă şi se efectuează reacţiile de identificare.

B. Identificare

1. Soluţia de analizat tratată cu H_2S în mediu acid (pH 0,5-1) precipită sulfura de cadmiu, de culoare galben intens; în soluţii neutre sau alcaline se formează o sulfură coloidală, de culoare galben-deschis, greu de separat prin filtrare; de asemenea rezultă soluţie coloidală şi la tratare cu sulfură de amoniu, care prin fierbere sau acidulare se formează precipitat de CdS.

$$CdSO_4 + SH_2 = CdS + H_2SO_4$$

2. Soluţia de analizat tratată cu hidroxizi alcalini (KOH, NaOH 10 %) formează hidroxid de cadmiu, precipitat alb amorf, solubil în acizi.

$$CdSO_4 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + Na_2SO_4$$

3. Soluţia de analizat tratată cu hidroxid de amoniu 10 % precipită tot sub formă de hidroxid de cadmiu, dar solubil în exces de reactiv cu formarea complexului hexaamidocadmic.

RCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Cd(OH)_2 + NH_4OH \longrightarrow \left[Cd(NH_3)_6\right]^{2+} + 2OH^-$$

4. Soluţia de analizat tratată cu ferocianură de potasiu 5 % precipită ferocianura de cadmiu, precipitat alb, solubil în acizi minerali şi hidroxid de amoniu.

$$3CdSO_4 + 2K_4\left[Fe(CN)_6\right] = Cd_3K_2\left[Fe(CN)_6\right]_2 + 3K_2SO_4$$

5. Soluţia de analizat tratată cu fericianură de potasiu 5 % precipită fericianura de cadmiu de culoare galbenă, după reacţia:

$$3CdSO_4 + 2K_3\left[Fe(CN)_6\right] = Cd_3\left[Fe(CN)_6\right]_2 + 3K_2SO_4$$

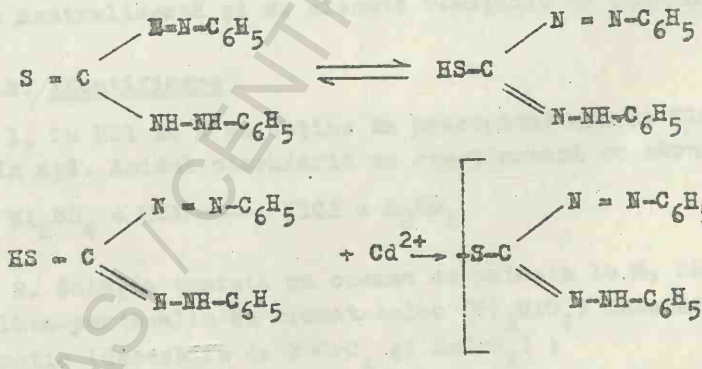
6. Reacţia Spacu:

Soluţia de analizat tratată cu sulfocianură de potasiu 10 % şi piridină formează un precipitat alb de sulfocianură tetrapiridinocadmică, solubilă în acizi şi amoniac.

$$CdSO_4 + 4Py + 2NH_4SCN \longrightarrow \left[CdPy_4\right]\left[(SCN)_2\right] + (NH_4)_2SO_4$$

7. Cu difenilcarbazidă 1 % soluţie alcoolică în mediu amoniacal formează un complex de culoare roşie-violetă.

8. Cu ditizona 1 % în cloroform, în mediu alcalin (pH=12) se formează un complex de culoare roşie ca fraga.



9. Reacţia Cheramy

Soluţia de analizat se tratează cu câteva picături de reactiv format din: KI 10 % şi sulfat de chinină sau brucină 2 % (1:1), formează un precipitat alb gălbui de iodocadmiat de chinină sau brucină.

$$Cd^{2+} + 2KI + \text{chinină-}SO_4 = CdI_4\text{-chinină} + K_2SO_4$$

1o. Reacţia Krugier

Soluţia de analizat se tratează cu reactivul preparat din:

Ferocianură de potasiu	o,o25N	75 ml
Acetat de cupru	o,o5N	2o ml
Hidroxid de potasiu	o,1N	5 ml

apare o coloraţie violacee caracteristică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. Determinarea taliului

A. Izolare

Cercetarea taliului în material biologic se face prin metoda Ogier sau Denigès modificată (cu adaus de perhidrol, iar temperatura de încălzire să nu depăşească 350°C = pericol de volatilizare).

După mineralizare, lichidul se concentrează pe B.N., se alcalinizează cu NH_3 la pH = 9-10, se adaugă Na_2SO_3 (sau se supune barbotării cu un curent de SO_2) pentru reducerea Tl^{3+} la Tl^+. In lichidul obţinut se barbotează un curent de H_2S, taliul precipită ca sulfură taloasă (Tl_2S) de culoare neagră. Sulfura taloasă se solubilizează în H_2SO_4 20 %. Reacţiile ce au loc sunt:

$$2\ Tl^+ + S^{2-} \longrightarrow Tl_2S \text{ (negru)} \quad ; \quad Tl_2S + H_2SO_4 \longrightarrow Tl_2SO_4 + H_2S$$

Soluţia sulfurică se încălzeşte, pentru îndepărtarea H_2S, după care se neutralizează şi se execută reacţiile de identificare.

B. Identificare

1. Cu HCl 10 % se obţine un precipitat alb de TlCl, puţin solubil în apă. Acidul clorhidric nu reacţionează cu sărurile talice:

$$Tl_2SO_4 + HCl \longrightarrow TlCl + H_2SO_4$$

2. Soluţia tratată cu cromat de potasiu 10 %, dă un precipitat galben-portocaliu de cromat talos (Tl_2CrO_4) insolubil la rece în acid azotic (deosebire de $PbCrO_4$ şi $BaCrO_4$) :

$$2\ Tl^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Tl_2CrO_4$$

Cromatul de potasiu nu reacţionează cu sărurile talice.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Tratând soluţia de sare talioasă cu KI 5 % se obţine un precipitat galben de iodură talioasă TlI, foarte puţin solubil în apă. Limita de sensibilitate a reacţiei: 1/10.000.

$$Tl^{+} + I^{-} \longrightarrow TlI$$

Ionul talic se comportă ca un oxidant faţă de KI încât se obţine în condiţiile de mai sus un amestec de iodură talioasă şi iod:

$$Tl_2^{3+}(SO_4)_3 + 6KI \longrightarrow 2Tl^{1+}I + 2I_2 + 3K_2SO_4$$

4. Adăugând soluţie de sulfat talos 1-2 picături de azotat de bismut e,4% în HNO_3 2e% şi apoi 2-3 picături KI 5 %, se obţine un precipitat roşu închis de iodură dublă de bismut şi taliu :

$$2Bi(NO_3)_3 + 8KI + Tl_2^{1+}SO_4 \longrightarrow 2TlI \cdot BiI_3 + 6KNO_3 + K_2SO_4$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8. Determinarea zincului

Zincul se poate determina din aer, alimente, băuturi şi material biologic.

A. Izolare

a. Din aerul atmosferic (ZnO) este reţinut prin barbotare în soluţii absorbante (aerosoli) sau pe filtre (pulberi).

b. Pentru cercetarea zincului din material biologic se foloseşte metoda Fresenius-Babo . Se izolează din mediu amoniacal sub formă de sulfură de zinc de culoare albă. Se separă precipitatul,se spală şi se aduce în soluţie sub formă de sulfat de zinc.

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS \; ; \qquad ZnS + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2S$$

Soluţia sulfurică se încălzeşte pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat şi se efectuează reacţiile de identificare.

B. Identificare

1. In soluţia de analizat, acidulată cu acid acetic se barbotează hidrogen sulfurat (sau se tratează cu polisulfură de amoniu). Se formează un precipitat alb de sulfură de zinc:

$$Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+$$

2. Soluţia de analizat se tratează cu ferocianură de potasiu le %;în prezenţa zincului apare un precipitat alb de ferocianură de zinc şi de potasiu, insolubil cu acizi diluaţi:

$$3ZnSO_4 + 2K_4\left[Fe(CN)_6\right] = Zn_3K_2\left[Fe(CN)_6\right]_2 + 3K_2SO_4$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Când sarea de zinc este în exces faţă de reactiv, se formează ferocianura de zinc:

$$2ZnSO_4 + K_4\left[Fe(CN)_6\right] = Zn_2\left[Fe(CN)_6\right] + 2K_2SO_4$$

3. La tratarea soluţiei cu fericianură de potasiu 1o % se formează un precipitat galben de fericianură de zinc:

$$3Zn^{2+} + 2\left[Fe(CN)_6\right]^{3-} = Zn_3\left[Fe(CN)_6\right]_2$$

4. Reacţia cu reactivul Montequi şi sulfat de cupru: la o,5 ml soluţie de analizat acidulată cu acid sulfuric se adaugă o picătură de soluţie $CuSO_4$ o,1 % şi apoi o picătură de reactiv Montequi: după câteva minute apare un precipitat violet închis cu formula : (tetratiocianomercuriat de cupru şi zinc):

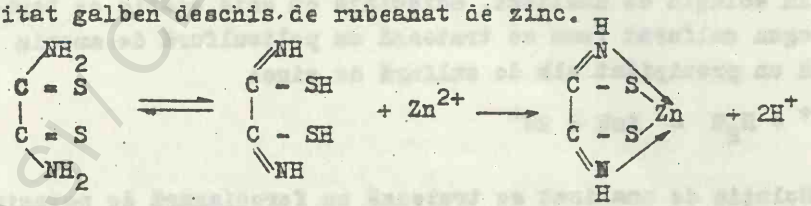
$$Cu\left[Hg(SCN)_4\right] \cdot Zn\left[Hg(SCN)_4\right]$$

Reactiv Montequi: tetratiocianomercuriat de amoniu; se prepară astfel: 8 g clorură de mercur şi 9 g tiocianat de amoniu se dizolvă în loo ml apă distilată.

Această reacţie este foarte sensibilă, cu ajutorul ei se pot determina o,ool mg zinc de probă.

Culoarea complexului poate varia de la alb violaceu la negru-verde, în funcţie de raportul Zn^{2+}/Cu^{2+}.

5. Soluţia de analizat tratată cu acid rubeanic 1 % în alcool etilic, în prezenţa acetatului de sodiu formează o coloraţie sau un precipitat galben deschis de rubeanat de zinc.



6. Verdele lui Rinmann: Se îmbibă o fâşie de hârtie de filtru cu soluţia de analizat, se pun câteva cristale de carbonat de potasiu (sodiu) şi soluţie azotat de cobalt 1o %. Se arde hârtia; cenuşa se colorează în verde datorită formării zincatului de cobalt.

$$ZnO + CoO = CoZnO_2$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

c. Determinarea cantitativă a zincului din aer
Metoda Mindelina

Principiul metodei: Compuşii solubili de zinc reacţionează cu ferocianura de potasiu formând un precipitat alb de ferocianură de zinc şi potasiu, care se determină nefelometric. Precipitarea este favorizată de electroliţii în exces şi de căldură.

$$3ZnCl_2 + 2\ K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl$$

Sensibilitatea metodei este de 1 µg zinc/ml.

Metoda nu este specifică, interferând fierul, plumbul şi cuprul, care însă pot fi eliminate prin prelucrarea prealabilă a probelor.

Reactivi

1. Acid acetic 3o %;
2. Ferocianură de potasiu o,5 % (se prepară proaspăt)
3. Acid azotic 1o %;
4. Azotat de argint 1 %;
5. Acid sulfuric conc.;
6. Amoniac 1o %;
7. Sulfat de amoniu 1o %.
8. Standard de zinc: se solvă o,1875 g ZnO uscat într-un mic exces de HCl 1o %, apoi se aduce la 2oo ml cu apă distilată.

1 ml = o,75 mg zinc (75o µg Zn^{2+})

Recoltarea probelor

Se aspiră aerul cu viteza de 5-1o l/minut, prin două alonje umplute cu vată, care este umectată la capătul de intrare a aerului, cu azotat de argint 1 %; se notează t şi P aerului.

Modul de lucru

Se trece vata într-un pahar Benzelius cu acid acetic 1o % fierbinte, apoi se spală cu apă distilată şi se aspiră la o trompă de vid. Filtratul se evaporă la sec. Reziduul se reia cu 1 ml H_2SO_4 concentrat şi 1 ml HNO_3 1o % şi se încălzeşte până la decolorare. După răcire se diluiază la 2o ml cu apă distilată şi apoi se

alcalinizează cu 1o ml amoniac 1o %. Se filtrează, se spală precipitatul cu apă fierbinte, iar filtratul se aduce la 5o ml cu apă distilată. Probele se tratează concomitent cu scara etalon, după următoarea schemă:

Reactivi/ml \ Eprubeta	1	2	3	4	5	6 (M)
Standard (75o µg/ml)	o,4	o,5	o,6	o,7	o,8	-
Conc. µg.	3oo	375	45o	525	6oo	-
Apă distilată	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	5,o
Acid acetic 3o%	1 picătură, Se agită.					
$K_4[Fe(CN)_6]$ o,5%	1,o Se agită					

Se lasă în repaus 2o minute şi se măsoară turbiditatea la fotometru cu filtrul S_{47} în cuve de 1 cm, sau la spectrofotometru la λ = 47o nm.

Calcul:

$$mgZn/m^3 = \frac{a \cdot 5}{V}$$

în care : a = µg determinate în probă ;
V = litri aer recoltaţi

$$mgZnO/m^3 = \frac{a \cdot 5}{V} \cdot 1,244$$

Normele republicane în vigoare prevăd pentru oxidul de zinc (fumuri) . C.M.A. = 1o mg/m^3.

Observaţii : Dacă suspensia finală este colorată sau dacă se ştie că la locul de recoltare au fost prezente unul sau mai multe din metalele care interferează, se va proceda la eliminarea lor.

Cadmiul în cantităţi mici nu deranjează determinarea, deoarece ferocianura de cadmiu este solubilă în acid sulfuric.

Plumbul: este prezent când soluţia iniţială din balonul cotat este tulbure ($PbSO_4$) şi se poate elimina prin filtrare.

BCU "Al. I. Cuza" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ferul şi cuprul: sunt prezente când suspensia finală este colorată. Pentru îndepărtarea lor se măsoară lo ml soluţie iniţială, se adaugă o,1 g cărbune activ, o,5 g sulfat de amoniu, 5 ml apă oxigenată şi 3 ml amoniac . Se fierbe lo minute şi se filtrează într-o capsulă, spălând filtrul de 2 ori cu câte 5 ml apă fierbinte. Ferul precipitat sub formă de $Fe(OH)_3$, rămâne pe filtru.

Dacă nu este prezent cuprul (soluţie incoloră) , filtratul de mai sus se fierbe la o flacără mică până rămân 1-2 ml. Aceştia se trec într-o eprubetă gradată, reluându-se cu apă distilată până la 9 ml. Se adaugă 1 ml acid sulfuric soluţie lo N şi se dozează zincul.

Dacă este prezent cuprul, filtratul rămas după îndepărtarea ferului se neutralizează cu acid azotic lo % în prezenţa turnesolului şi se mai adaugă în plus încă 1 ml acid azotic. Se adaugă 2 ml soluţie de salicilaldoximă 1 %, o,1 g cărbune activ şi se fierbe până volumul lichidului se reduce la 1-2 ml . Se filtrează într-o eprubetă gradată şi după spălarea capsulei şi a filtrului se completează cu apă la 9ml.

Se adaugă 1 ml acid sulfuric soluţie lo N şi se dozează zincul.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9. Determinarea nichelului

A. Izolare

Nichelul şi compuşii săi anorganici, sub formă de aerosoli şi pulberi, precum şi $Ni(CO)_4$ (nichel tetracarbonilul) sub formă de vapori, sunt reţinuţi din aer pe dispozitive filtrante sau în soluţii absorbante.

Cercetarea nichelului din material biologic se face după o mineralizare prealabilă, prin metoda Fresenius-Babo sau Denigès. Din lichidul obţinut se izolează sub formă de sulfură de nichel de culoare neagră, care se dizolvă în apă regală sau amestecuri oxidante (HCl şi $KClO_3$). Cu soluţia obţinută se execută reacţii de identificare.

B. Identificare

1. Soluţia de analizat tratată cu amoniac, formează clorură bazică de nichel, de culoare albastră.

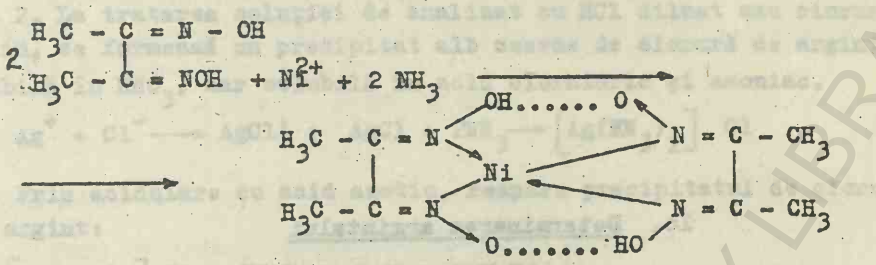
$$Cl_2Ni + NH_4OH = Ni\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NH_4Cl$$

2. Soluţia de analizat tratată cu piridină şi sulfocianură de potasiu, formează un complex albastru.

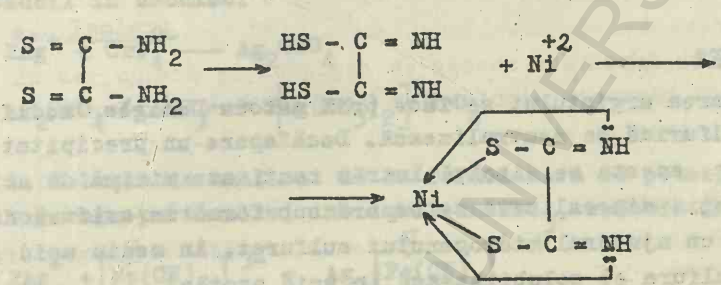
$$NiCl_2 + 4Py + KSCN = (NiPy_4)(SCN)_2 + KCl$$

3. Reacţia Ciugaev. Soluţia de analizat tratată cu 1 ml soluţie de dimetilglioximă 1 % (în alcool) în mediu amoniacal formează un precipitat cristalin de culoare roşie, solubil în acizi minerali.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



4. Soluţia de analizat tratată cu acid rubeanic o,5 % (în alcool în mediu amoniacal formează un complex intern de culoare albastru - violet.



5. Soluţia de analizat tratată cu hidroxizi alcalini formează un precipitat verde de hidroxid de nichel.

$$Ni^{2+} + 2KOH = Ni(OH)_2 + 2K^+$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1o. Determinarea argintului

Argintul poate genera intoxicaţii profesionale la bijutieri, la muncitorii de la extracţie, de la prepararea aliajelor sau a sărurilor de argint, sau care lucrează la fabricarea oglinzilor, în fotografie etc.

A. Izolare

a. Cercetarea argintului se face prin metoda Denigès modificată. Soluţia sulfurică se neutralizează. Dacă apare un precipitat de oxid de argint, acesta se dizolvă într-o cantitate minimă de acid azotic . Din soluţia mineralizată se separă sub formă de sulfură de argint (neagră), cu ajutorul hidrogenului sulfurat, în mediu acid (pH= 2-3), iar sulfura se solubilizează în acid azotic.

b. In cazul aplicării metodei Presenius-Babo, argintul se va găsi pe filtru, sub formă de clorură de argint. Hârtia de filtru cu depozitul, se va usca şi calcina cu amestec echimolecular de carbonat şi nitrat de sodiu; după răcire, masa se spală cu apă caldă şi se va dizolva în acid azotic diluat.

In ambele cazuri, după dizolvare în acid azotic, soluţia obţinută se evaporă pentru îndepărtarea excesului de acid, reziduul se reia cu apă şi pe această soluţie se execută reacţiile de identificare.

B. Identificare

1. Ionul Ag^+ precipită cu hidrogenul sulfurat sub formă de sulfură de argint neagră, solubilă în acid azotic la cald şi cianuri alcaline, dar insolubilă în amoniac.

$$2Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S$$

$$3Ag_2S + 8HNO_3 \longrightarrow 6AgNO_3 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

2. La tratarea soluţiei de analizat cu HCl diluat sau clorură de sodiu, se formează un precipitat alb cezeos de clorură de argint, insolubilă în HNO_3, dar solubilă în acid clorhidric şi amoniac.

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow \; ; \quad AgCl + 2NH_3 \longrightarrow \left[Ag(NH_3)_2\right] Cl$$

Prin acidulare cu acid azotic, reapare precipitatul de clorură de argint:

$$\left[Ag(NH_3)_2\right] Cl + 2HNO_3 = AgCl + 2NH_4NO_3$$

3. Soluţia tratată cu cromat de potasiu 5 % dă un precipitat roşu, cromatul de argint este greu solubil în acizi minerali, dar este solubil în amoniac.

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4$$

$$Ag_2CrO_4 + 4NH_3 \longrightarrow 2\left[Ag(NH_3)_2\right] CrO_4$$

4. Soluţia de analizat dă cu fericianura de potasiu 1o % un precipitat roşu-portocaliu, insolubil în HNO_3, solubil în NH_3:

$$2Ag^+ + \left[\overset{III}{Fe}(CN)_6\right]^{3-} = Ag_3\left[\overset{III}{Fe}(CN)_6\right]$$

5. Soluţia tratată cu iodură de potasiu (sau sodiu) 5 % formează un precipitat de culoare galbenă (AgI), insolubil în acizi minerali şi foarte puţin solubil în amoniac.

$$Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI$$

6. Soluţia de analizat în mediu puternic acid (acidulare cu acid azotic concentrat) dă cu soluţia de rodamină o,o5 % o coloraţie roşie-violet sau un ppt. roşu-violet.

7. Soluţia de analizat tratată cu difeniltiocarbazonă (ditizonă) cloroformică o,1 % în mediu acid (se acidulează cu acid sulfuric), formează un complex galben, iar în mediu alcalin (alcalinizare cu amoniac), formează un complex de culoare portocaliu-roşu.

$$Ag^+ + S = \begin{matrix} NH - NH - C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ N = N - C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix} NH - N - C_6H_5 \\ | \quad\quad \diagdown \\ S=C \quad\quad Ag \\ | \quad\quad \diagup \\ N = N - C_6H_5 \end{matrix} \right] + H^+$$

BCUIAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11. Determinarea plumbului

Plumbul ca atare sau sub formă de săruri poate genera intoxicaţii, atât profesionale, cât şi alimentare şi chimico-legale.

Intoxicaţiile alimentare se datoresc ingerării derivaţilor de plumb cu alimentele contaminate direct (făină, struguri, fructe etc) sau păstrate în recipiente plumbifere (oţet, vin) sau cu apă distribuită pe conducte de plumb.

In domeniul chimico-legal se întâlnesc uneori intoxicaţii accidentale (datorită confuziei) şi mai rar intenţionale.

In mediul industrial, plumbul deţine un loc important printre agenţii de risc profesional, datorită multiplelor lui întrebuinţări.

Plumbul se poate determina din aer, apă, alimente, organe şi lichide biologice.

A. Izolarea plumbului din produse biologice de analizat se face prin metoda Denigès modificată. Plumbul se izolează sub formă de $PbSO_4$. Reziduul se dezagregă cu amestec de K_2CO_3 şi KNO_3 şi apoi se reia cu acid azotic sau acetic.

Soluţia azotică (acetică) se evaporă la sec, reziduul se reia cu apă distilată şi asupra soluţiei se fac reacţiile de identificare.

B. Identificare

1. In soluţia de analizat se barbotează H_2S (pH= 2-3); rezultă un precipitat negru de sulfură de plumb.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$

negru

Sensibilitatea reacţiei : 0,5 μgPb.

Sulfura de plumb este solubilă în acid azotic la fierbere.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. Dacă se tratează soluţia de analizat cu 1-2 ml H_2SO_4 1o%, se obţine un precipitat alb de sulfat de plumb; precipitarea este favorizată de adăugarea de alcool.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = \underset{\text{alb}}{PbSO_4} + 2HNO_3$$

precipitatul este solubil în HCl concentrat dând acidul cloroplumbic.

$$PbSO_4 + 2HCl = H[PbCl_3] + H_2SO_4$$

Este de asemenea solubil în H_2SO_4 la cald, când trece în $Pb(HSO_4)_2$ se solvă şi în tartrat de amoniu, dând plumbitartratul de amoniu (spre deosebire de Ba):

$$O\begin{matrix}\diagup Pb - OOC - CHOH - CHOH - COONH_4 \\ \diagdown Pb - OOC - CHOH - CHOH - COONH_4\end{matrix}$$

Cu acetatul de amoniu dă acetat bazic de plumb.

$$2PbSO_4 + 2CH_3COONH_4 + 2(H_2O + NH_3) = O(PbOOC-CH_3)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

3. Cu o picătură de K_2CrO_4 5% se obţine un precipitat galben, insolubil în acid acetic, solubil în HNO_3 (spre deosebire de Tl_2CrO_4) şi în alcalii (spre deosebire de $BaCrO_4$).

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$$

4. Nu precipită cu $K_2Cr_2O_7$ 5 %, decât în prezenţa acetatului de sodiu, care are rolul de a neutraliza acidul mineral rezultat din reacţie:

$$K_2Cr_2O_7 + Pb(NO_3)_2 + H_2O = \underset{\text{sol.în } HNO_3}{PbCrO_4}, + 2HNO_3 + H_2CrO_4$$

$$PbCrO_4 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2CrO_4$$

$$HNO_3 + NaOOC-CH_3 = NaNO_3 + CH_3COOH \text{ (nu solvă } PbCrO_4)$$

5. Cu KI 5 %, fără exces, se obţine un precipitat galben, solubil în exces de reactiv sau prin încălzire; la răcire recristalizează ca paiete galbene-aurii :

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = \underset{\text{galben}}{PbI_2} + KNO_3$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$PbI_2 + KI = K_2[PbI_4]$$

6. Reacţia cu clorură stanoasă şi iodură de potasiu : se i-a o picătură de H_2SO_4 diluat 1:4 pe o hârtie de filtru; după întinderea petei, se adaugă , în mijlocul ei o picătură din soluţia de analizat şi încă o picătură de H_2SO_4. Excesul de acid şi sărurile solubile din hârtie se îndepărtează cu un jet fin de apă, emis de o capilară, pe hârtie rămânând numai $PbSO_4$. Se adaugă acum o picătură de reactiv ($SnCl_2$ + KI) când apare o culoare portocalie.

Reactivul se prepară astfel: la o soluţie de clorură stanoasă 5o % în HCl concentrat se adaugă o soluţie saturată de KI până ce lichidul devine o masă alb-gălbuie; se tratează această masă cu o soluţie saturată de Cd $(NO_3)_2$, până se dizolvă masa. In prezenţa H_2SO_4 precipită SnI_2 (iodura stanoasă) galbenă, de aceea H_2SO_4 trebuie să fie complet îndepărtat de pe hârtia folosită în reacţie.

C. Dozarea plumbului

a. Când plumbul se află în cantitate mare, el se poate doza gravimetric; se separă ca $PbSO_4$, după îndepărtarea completă a HNO_3, care îl solubilizează parţial şi după adăugare de alcool; se usucă şi se aduce la greutatea constantă.

b. Cantităţi mici de plumb se pot doza spectrofotocalorimetric:

b_1. dozarea calorimetrică a PbS, care se stabilizează cu un coloid protector format din gelatină o,1 g, acid acetic 3o ml, apă caldă 7o ml.

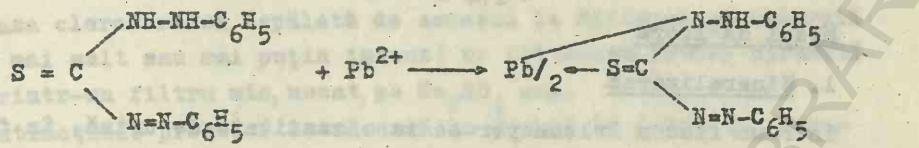
b_2. mult mai folosită este metoda spectrofotocalorimetrică cu ditizonă.

Metoda spectrofotocalorimetrică cu ditizonă

(tehnica Nestorescu)

1. Dozarea plumbului din urină

Principiul metodei: plumbul se complexează ca ditizonat de plumb la pH= 9-1o de culoare roz-roşie, în prezenţă de soluţie tampon-amoniacal.



Cu toate că ditizona formează complecşi coloraţi cu mai mulţi ioni metalici, specificitatea pentru ionii de plumb, este asigurată atât de pH-ul la care se face extracţia (pH= 9-lo) cât şi prin adăugarea de complexanţi (cianură), care maschează metalele interferente. Pentru a împiedica precipitarea hidroxidului de plumb de către amoniacul din soluţia tampon, aceasta conţine şi acid citric.

Reactivi

1. Acid azotic d= 1,42 - 1,5o

2. Permanganat de potasiu, soluţie saturată (cca. 6 %) ;

3. Hidroxilamină clorhidrică, soluţie lo %. Soluţia se demetalizează, agitând-o într-o pâlnie de separare, cu 5 ml ditizonă 1 % în cloroform, de 2-3 ori, până ce culoarea ditizonei rămâne verde. Se spală apoi de 2-3 ori cu câte 5-lo ml cloroform, pentru îndepărtarea resturilor de ditizonă.

4. Soluţia tampon (pH=lo, cu complexanţi de selecţie). Se dizolvă loc g acid citric în 6o ml apă bidistilată, apoi se adaugă amoniac, în porţiuni mici, răcind, până la viraj în roşu aprins cu roşu de fenol (se încearcă virajul pe o plăcuţă godeu). Se adaugă 2,5 g sulfit de sodiu, şi 5 g cianură de potasiu, apoi se aduce la 5oo ml cu apă bidistilată. Se demetalizează ca la r.3. Se aduce la loo ml cu amoniac (d= o,88).

5. Cloroform p.a.

6. Soluţia stoc de ditizonă o,1 % în cloroform. Se păstrează la frigider, până la 2 săptămâni.

Soluţie de ditizonă de lucru: se diluează soluţia stoc 1:lo cu cloroform (sol.ditizonă o,ol %).

7. Soluţia de spălare (complexant selectiv).

Se dizolvă o,1 g cianură de potasiu în 5oo ml apă, se adaugă lo ml amoniac şi se aduce la looo ml cu apă bidistilată.

8. Standard stoc: se solvă o,1596 g azotat de plumb în HNO_3 1 % şi se aduce la looo ml cu aceeaşi soluţie: 1 ml= o,1 mgPb.

9. Standard de lucru: se diluează soluţia stoc 1:1oo cu acid azotic 1% deci 1 ml = o,ool mgPb.

Modul de lucru

1. Mineralizarea

Intr-un flacon Erlenmeyer se ia o cantitate de urină, în funcţie de cantitatea de plumb presupusă, şi anume:

- 5 ml urină în cazurile tratate cu mobilizanţi (EDTA, penicilamină etc);
-2o ml urină în intoxicaţiile saturnine latente;
-5oml urină la subiecţii normali.

Se adaugă 1/1o din volumul de urină, acid azotic şi 1/5 din volum, permanganat de potasiu.

Se ţin probele pe baie de nisip timp de 15 minute.

Dacă lichidul este incolor şi cu un reziduu brun abundent (MnO_2), mineralizarea este terminată. Dacă însă lichidul este încă gălbui, iar reziduul a dispărut, se mai adaugă 1-3 ml permanganat şi se ţin încă 15 minute pe baia de nisip.

Probele se iau de pe baie şi se lasă să se răcească . După răcire se adaugă hidroxilamină cu picătura, agitându-se, până la dispariţia reziduului brun şi obţinerea unui lichid perfect limpede şi incolor.

Concomitent se lucrează şi un martor; în loc de urină se ia apă bidistilată.

2. Dozarea plumbului

Lichidul se aduce cantitativ într-o pâlnie de separare, spălând vasul de două ori cu câte 1o ml apă bidistilată. Se adaugă o,5 ml hidroxilamină şi 1o ml soluţie tamppn. Se agită . Se adaugă apoi în porţiuni succesive câte 2 ml ditizonă agitându-se energic pâlnia timp de un minut după fiecare adăugare. Faza cloroformică trebuie să se coloreze în roşu-violaceu ceea ce denotă că complexarea plumbului este completă, şi un uşor exces de ditizonă. Se ţine seama exact de numărul de ml de ditizonă adăugaţi.

Se separă faza cloroformică într-o eprubetă. Se adaugă în pâlnia de separare atât cloroform, încât să însumeze 1o ml, împreună cu soluţia de ditizonă utilizată. Se agită energic şi se separă cloroformul peste prima fază cloroformică totală.

Faza cloroformică se aduce într-o pâlnie de separare în care s-au pus 2o ml soluţie de spălare, se agită energic timp de 3o". Operaţia de spălare se repetă de 2-3 ori sau de mai multe ori până când soluţia de spălare rămâne incoloră.

Faza cloroformică (spălată de excesul de ditizonă şi coloratăroşu, mai mult sau mai puţin intens) se filtrează într-o eprubetă uscată printr-un filtru mic, uscat, pe Na_2SO_4 anh.

Extincţiile probelor se măsoară la Spekol la λ=500 nm, cuva=1 cm, faţă de martorul reactivilor.

Curba de etalonare se prepară între 4 şi 20 μgPb^{2+}, prin puncte din 4 în 4 μg, în condiţiile descrise mai sus, conform schemei.

Reactivi(ml) / Pâlnii de separare	1	2	3	4	5	6(M)
Standard de lucru (1 μg/ml)	4	8	12	16	20	-
conc. μg.	4	8	12	16	20	-
Apă bidistilată	16	12	8	4	-	20
$NH_2OH.HCl$ 10%			0,5			
Sol. tampon pH=9-10			10,0			
Ditizonă 0,01 % în $CHCl_3$			2,0- 4,0; se agită timp de 1'			
$CHCl_3$	Se separă faza cloroformică de ditizonat de plumb. Se spală soluţia apoasă cu cloroform (diferenţa până la 10 ml) şi se continuă lucrul exact ca la probe.					

In final se citesc extincţiile la λ = 500 nm , cuva =1 cm, faţă de martor.

Se trasează curba etalon sau se calculează factorul de pantă.

Calcul

Se calculează plumburia fie raportând la curba etalon, fie cu ajutorul factorului de pantă.

Cantităţile de plumb găsite în probe se raportează la litrul de urină sau la volumul urinei din 24 de ore.

Plumburia se exprimă în μg/l urină. Valoarea normală este cuprinsă între 10-80 μg/l.

In cazul intoxicaţiei cu plumb valorile plumburiei variază între 150-250 μg/l.

Observaţii

- Urina se recoltează în vase deplumbizate, de preferinţă toată cantitatea emisă în 24 ore.

BCU "VASILE GOLDIŞ" ARAD UNIVERSITY LIBRARY

- Se lucrează cu sticlărie deplumbizată prin fierbere timp de 3o minute în HNO_3 4 % sau se menţine 24 h în acel aşi reactiv, apoi se clăteşte cu apă distilată şi apă bidistilată.

- Reactivii se vor prepara numai cu apă bidistilată.

- Se va avea grijă să nu se producă vreo impurificare a probelor, care ar putea introduce plumb.

2. Dozarea plumbului din aer

Plumbul se găseşte în aer sub formă de aerosoli şi mai rar sub formă de vapori (plumbtetraetil).

Principiul metodei de dozare este acelaşi ca la dozarea plumbului din urină.

Recoltarea probelor

a. Se aspiră aerul prin împingere deplumbizate, care conţin 5-2o ml acid azotic 4 %, cu viteza de 2-5 l/min, aspirând 2o-1oo l. Se notează t şi P aerului.

b. Se aspiră aerul, cu debit de 1o l/minut printr-o alonjă cu vată de sticlă sau printr-un dispozitiv filtrant cu două rondele suprapuse de hârtie de filtru. Se recoltează minimum 4o litri de aer.

Pe lângă dispozitivele destinate recoltării de probe, se va prevedea încă unul prin care nu se va aspira aer. Acesta va constitui martorul de referinţă.

Pregătirea probelor

Filtrele sau vata din alonjă, se extrag într-un pahar Berzelius, de 5-6 ori cu câte 5 ml acid azotic 1:25 fierbinte; extractele de acid azotic se aduc într-un balon cotat de 5o ml şi se completează la semn cu apă bidistilată.

Modul de lucru

Soluţia nitrică de plumb obţinută prin unul din procedeele de mai sus, se supune analizei după metoda descrisă la urină.

Calcul

Exprimarea rezultatelor se face în mg/m^3 aer:

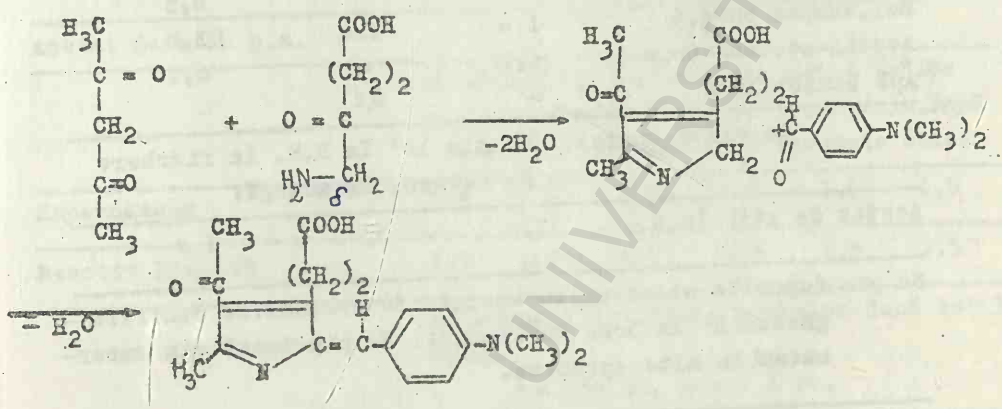
$$mg/m^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

Normele republicane în vigoare prevăd pentru plumb şi compuşi (în afară de PbS) C.M.A.= o,1 mg/mc.

BCUAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Determinarea cantitativă a acidului d-amino-levulinic (DAL, ALA) în urină

Principiul metodei Metoda se bazează pe condensarea acidului d-aminolevulinic cu acetil-acetonă la pH=4,6 şi când rezultă un compus cu structură pirolică, care în mediu de acetat de etil formează cu p-dimetilaminobenzaldehida un compus de culoare roşie.



Reactivi

1. Tampon acetat pH= 4,6/1M. Se dizolvă 136 g acetat de sodiu $3H_2O$.în 5o ml apă bidistilată, se adaugă 5 ml acid acetic glacial, se agită apoi se completează la 1oo ml cu apă bidistilată. Soluţia se conservă în sticle brune, la frigider timp de 3 luni.

2. Acetil acetonă p.a.

3. Acetat de etil p.a.

4. **Reactiv Ehrlich**: Se dizolvă 1 g p-dimetilaminobenzaldehidă în 3o ml acid acetic glacial. Se adaugă 5 ml acid percloric 6o % (sau 4,3 ml acid percloric 7o %), apoi 5 ml apă şi se completează la 5o ml cu acid acetic glacial.

Se păstrează la frigider timp de 3 zile.

5. Standard : Se dizolvă 6,4 mg DAL-clorhidrat în 1oo ml apă bidistilată. Soluţia obţinută conţine 1 ml=5o µg DAL. Se conservă până la 3 luni la frigider.

6. Proba de analizat : urina recoltată din 24 ore. Probele care se analizează în mai puţin de 3 ore

de la emisie se pot păstra la întuneric fără conservant.

Tehnica de lucru

Se pipetează în eprubete de centrifugă prevăzute cu dop de sticlă sau plastic probele (P), câte un blanc al fiecărei probe (BP) şi un standard (S). Schema de lucru este următoarea:

	P	BP	S
Urină (ml)	o,5	o,5	-
Standard (5oμg/ml)	-	-	o,5
Sol.tampon pH=4,6	1,o	1,o	1,o
Acetil-acetonă (p.a.)	o,1	-	o,1
Apă bidistilată	-	0,1	-
Se agită energic. Se ţin 1o' în B.M. în fierbere Se răcesc. Se adaugă:			
Acetat de etil (p.a.)	3,o	3,o	3,o
Se pun dopurile şi se agită energic 3o secunde. Se centrifughează 5' la 3ooo tur./minut. Se pipetează din supernatant în alte eprubete.			
Supernatant	1,5	1,5	1,5
Reactiv Ehrlich	1,5	1,5	1,5

Se agită eprubetele, se pun dopuri şi se măsoară extincţia probelor (EP), blancurilor (EPB) şi standardului (ES), faţă de un blanc al reactivilor format din 1,5 ml acetat de etil şi 1,5 ml reactiv Ehrlich la λ = 553 în cuva de 1 cm.

Calcul: Se calculează concentraţia în acid d-aminolevulinic după formula:

$$mg\ DAL/_{urină} = \frac{EP - EPB}{ES} \times 5o$$

Se poate lucra şi cu scară etalon, pentru a calcula factorul de pantă. Scara etalon se prepară în următoarele condiţii:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi(ml) / Eprubete centrifugă.	1	2	3	4	5	6(M)
Standard (5o µg/ml)	o,1	o,2	o,3	o,4	o,5	-
Conc. µg.	5	1o	15	2o	25	-
Soluţie tampon pH=4,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,o	1,5
Acetil-acetonă p.a.			o,1			
	Se agită eprubetele. Se fierb 3o". Se răcesc.					
Acetat de etil p.a.			3,o			
	Se astupă cu dopurile, se agită 3o". Se centrifughează 5' la 3ooo tur./min. După care se pipetează în 6 eprubete câte:					
Supernatant	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Reactiv Ehrlich	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Se măsoară extincţia probelor după 1o' la Spekol λ = 553 nm, cuva= 1 cm.					

Se trasează curba şi calculează factorul de pantă

$$F_p = \frac{C}{b}$$

Valori normale = o,1 - 5,7 mg/ 1.

In cazul intoxicaţiei cu plumb, excreţia de DAL prin urină creşte, putând ajunge la 4o mg/1.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Determinarea plumbului tetraetil

$Pb(C_2H_5)_4$

Plumb tetraetil poate fi determinat în aer, alimente, viscere, şi carburanţi.

A. Izolare

1. Izolarea din viscere Se izolează prin antrenare cu vapori de apă, culegând distilatul într-o soluţie alcoolică de iod. După 30 min. se evaporă la sec pe B.M. Reziduul se reia cu HNO_3 1/2 şi se evaporă din nou pe B.M. Reziduul se reia cu apă bidistilată şi se supune analizei pentru determinarea plumbului.

2. Izolarea din alimente Se extrage cu cloroform, lăsând produsul 2 ore acoperit cu cloroform într-un balon cu dop rodat. Cloroformul, după filtrare, se culege într-un vas în care se găseşte 1 g iod. Se agită din când în când, după 30 minute, se evaporă 10 secunde pe B.M. într-o capsulă de porţelan. Reziduul se distruge fie cu clor, fie cu amestec sulfonitric (în acest caz obţinându-se $PbSO_4$, care se separă cantitativ prin diluarea triplă cu alcool). Lichidele se supun analizei calitative şi cantitative pentru plumb.

3. Izolarea din benzină. Se amestecă benzina cu soluţie alcoolică de iod 5 % în volume egale. Amestecul se evaporă la sec pe B.M. Reziduul se dizolvă într-o soluţie tampon acetat-acid acetic, volume egale (acetat de sodiu 0,5 % şi acid acetic 0,5 %).

Se filtrează soluţia şi în filtrat se execută reacţiile pentru plumb.

4. Izolarea din aer:

a). aerul se aspiră prin două vase spălătoare conţinând câte 10 ml soluţie alcoolică de iod 5 %, cu viteză de 30-40 ml/oră.

b). vaporii de tetraetil de plumb nu se reţin satisfăcător soluţii absorbante, de aceea se utilizează cărbunele activ uscat. Dispozitivul de reţinere este o alonjă simplă umplută cu cărbune situat între două tampoane de vată de sticlă. Pentru îndepărtarea prafului fin de cărbune, prin alonjă, se aspiră timp de 5 minute un curent de aer lipsit de plumb. Alonjele umplute se ţin 24 ore în etu-

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vă la 110°C pentru activare şi după răcire în exicator, se închid ermetic la ambele capete.

Până la utilizare se păstrează în exicator.

Aerul de analizat se aspiră prin alonjă cu un debit de 10-15 litri/minut. Volumul minim de aer necesar este de 300 litri.

Tehnica de lucru Conţinutul alonjei se trece într-un pahar şi se extrage cu 20 ml acid azotic conc. (d=1,42). Se lasă până a doua zi, acoperindu-se cu o sticlă de ceas. Se filtrează printr-un filtru G_3, spălându-se de 3 ori cu câte 3-5 ml acid azotic. Lichidul extractiv se evaporă la sec într-o capsulă pe baia de nisip (la nişă). Reziduul se reia cu 10 ml acid azotic 1:25, apoi cu apă până la cca. 40ml. Soluţia se trece cantitativ într-o pâlnie de separare, şi în continuare se procedează ca la determinarea plumbului din aer.

Raportarea extincţiei probei se face la curba etalon pentru plumb, ţinându-se seama că la :

1 mg plumb corespunde 1,56 mg plumb-tetraetil.

Calcul

$$mg.tetraetil\text{-}plumb/m^3 = \frac{a \cdot 1,56}{V}$$ în care :

a= µg Pb determinate în probă

V= litri aer recoltaţi

Normele republicane în vigoare prevăd pentru tetraetil şi trietil de plumb CMA = 0,03 mg/m^3.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12. Determinarea bariului

A. Izolare

Cercetarea bariului se face după o mineralizare prealabilă pe cale umedă (metoda sulfonitrică, cu clor născând) sau pe cale uscată prin calcinare. Bariul se separă în cea mai mare parte ca sulfat insolubil. Acesta, se dezagregă şi se aduce în soluţie sub formă de azotat sau clorură, după care în soluţia obţinută se efectuează reacţiile de identificare.

B. Identificare

1. Soluţia de analizat se tratează cu acid sulfuric lo % şi se formează un precipitat alb de sulfat de bariu, insolubil în apă, acizi şi baze. $Ba^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2H^+$

2. Soluţia de analizat tratată cu cromat de potasiu 5 % formează un precipitat galben de cromat de bariu, insolubil în acid acetic.

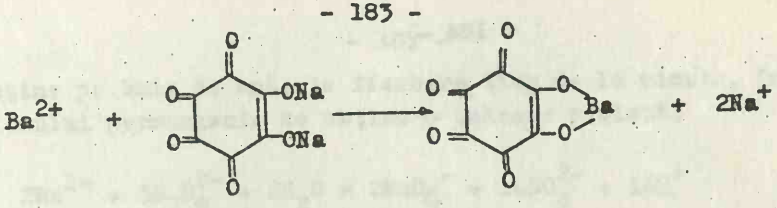
$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow BaCrO_4$$

3. Soluţia de analizat tratată cu bicromat de potasiu 5 % şi tamponată cu acetat de sodiu formează un precipitat galben de cromat de bariu:

$$2Ba^{+} + Cr_2O_7^{2-} + 2CH_3COO^{-} + H_2O \longrightarrow BaCrO_4 + 2CH_3COOH$$

4. Soluţia de analizat tratată cu soluţie de rodizonat de sodiu, formează un precipitat roşu-brun de rodizonat de bariu, insolubil în acizi minerali diluaţi.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



5. Soluţia de analizat tratată cu o soluţie de carbonat de amoniu 5 % formează un precipitat alb cristalin de carbonat de bariu, solubil în acizi:

$$Ba^{2+} + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) = BaCO_3 + 2NH_4^+$$

6. Soluţia de analizat tratată cu o soluţie de oxalat de amoniu 5 % formează un precipitat alb de oxalat de bariu, solubil în acid acetic la cald:

$$Ba^{2+} + (2NH_4^+ + \begin{matrix} COO^- \\ | \\ COO^- \end{matrix}) = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>Ba + 2NH_4^+$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

13. Determinarea manganului

A. Izolare

Manganul şi compuşii săi, sub formă de pulberi şi aerosoli se determină din aer prin aspirare pe soluţii absorbante sau dispozitive filtrante. Cercetarea manganului din produse biologice se face după o prealabilă mineralizare pe cale umedă: sulfonitrică sau sulfonitrică perclorică. Din materialul mineralizat se izolează sub formă de sulfură de mangan (după precipitare cu un curent de hidrogen sulfurat în mediu amoniacal), de culoare roz, care se dizolvă în acid sulfuric diluat. Soluţia sulfurică se încălzeşte pentru îndepărtarea excesului de hidrogen sulfurat, după care este folosită pentru reacţii de identificare.

B. Identificare

1. Soluţia de analizat ce conţine ioni de Mn^{2+} tratată cu soluţie de sulfură de amoniu (sau polisulfură) formează sulfura de mangan de culoare roz, solubilă în acid acetic.

$$Mn^{2+} + (NH_4)_2S = MnS + 2NH_4^+$$

2. Soluţia de analizat, puternic alcalinizată, tratată cu 1 ml apă de brom şi câteva picături soluţie sulfat de cupru 10 % (catalizator), se încălzeşte la fierbere şi se lasă în repaus; se dezvoltă o culoare violetă datorită formării anionului permanganic.

$$2\ Mn^{2+} + 5Br_2 + 16HO^- = 2\ MnO_4^- + 10Br^- + 8H_2O$$

3. Soluţia de analizat se acidulează cu 1 ml acid sulfuric concentrat, se agită, se adaugă câteva picături soluţie azotat de argint 5 % (catalizator) şi câteva cristale de persulfat de potasiu.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se menţine pe baie de apă, la fierbere, timp de lo minute. In prezenţa anionului permanganic se obţine o culoare violetă.

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O = 2MnO_4^- + loSO_4^{2-} + 16H^+$$

4. Pe o bandă de hârtie de filtru se pun 2-3 picături din soluţia de analizat, o picătură hidroxid de sodiu 2 n. , iar după 3 minute o picătură soluţie acetică de benzidină o,5 %. Se obţine un spot albastru datorită formării albastrului de benzidină, prin oxidarea benzidinei de către ionul Mn (IV) format în timpul reacţiei.

5. Soluţia de analizat tratată cu hidroxizi alcalini lo % formează hidroxidul de mangan precipitat alb, gelatinos, care se oxidează în aer la manganit de mangan de culoare brună.

$$Mn^{2+} + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2K^+$$

$$Mn(OH)_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow Mn(OH)_2O$$

$$Mn(OH)_2O + Mn(OH)_2 \xrightarrow{-2H_2O} O=Mn(O)_2Mn \qquad Mn^{2+}Mn^{4+}O_3$$

6. Soluţia de analizat tratată cu carbonat de potasiu lo % formează un precipitat alb de carbonat de mangan.

$$Mn^{2+} + Na_2CO_3 = MnCO_3 + 2Na^+$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

14. Determinarea cromului

A. Izolare Din aerul industrial sărurile de crom insolubile şi pulberi se captează prin absorbţie în microabsorbitoare pe acid clorhidric; ulterior este oxidat cu perhidrol pentru a-l trece la crom hexavalent. Se mai poate folosi şi alonjă cu vată care apoi este mineralizată pe cale uscată, prin calcinare cu amestec de carbonat şi nitrat alcalin.

Din produse biologice se determină după distrugerea materiei organice prin mineralizare pe cale umedă (nitrosulfonică). Lichidul rezultat conţine cromul trivalent. Lichidul se alcalinizează cu amoniac şi se barbotează un curent de hidrogen sulfurat când se obţine un precipitat verde care se dizolvă în acid sulfuric diluat. Soluţia obţinută este folosită pentru identificare.

Majoritatea reacţiilor de identificare se bazează pe oxidarea cromului trivalent la forma hexavalentă.

b. Identificare

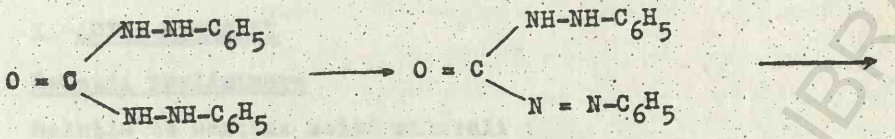
1. Soluţia de analizat tratată cu sulfură de amoniu precipită ionul cromic sub formă de hidroxid cromic gelatinos, de culoare verde-cenuşie.

$$2\,Cr^{3+} + (NH_4)_2\,S + 6HOH = 2Cr(OH)_3 + 6NH_4^+ + 3H_2S$$

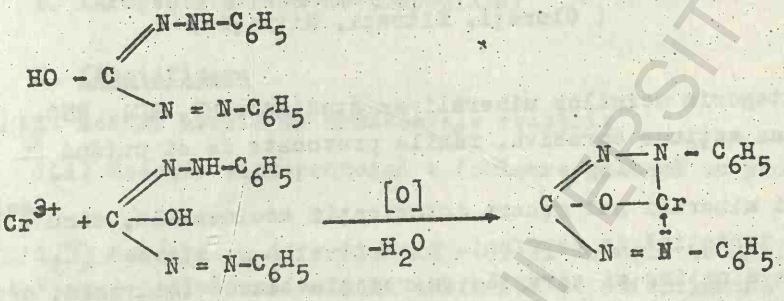
2. Soluţia de analizat ce conţine Cr^{3+}, în mediu de acid sulfuric, la adăugare de persulfat de amoniu şi puţină soluţie de azotat de argint drept catalizator şi la fierbere, se oxidează la cromat. Are loc dispariţia culorii verzi şi apare o coloraţie portocalie, datorită formării anionului dicromat. $(NH_4)_2S_2O_8$ $AgNO_3$

3. Soluţia de analizat slab acidă tratată cu o soluţie acetică de difenilcarbazidă, dă o coloraţie violetă, datorită formării unui complex :

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

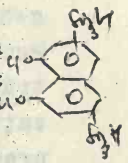


difenil carbazida — difenilcarbazona



4. Soluţia de analizat care conţine cromat alcalin formează precipitate galbene cu cationii de : Ba^{2+}; Pb^{2+} şi Tl^{+}, iar cu ionul Ag^{+} formează un precipitat roşu.

5. Soluţia de analizat ce conţine ioni de Cr^{3+}, la tratare cu câteva picături de acid cromotropic o,1% în acid sulfuric concentrat şi 1 ml acid fosforic formează un complex de culoare roşie.



6. Soluţia de analizat ce conţine ioni de Cr^{3+}, după alcalinizare cu hidroxid de sodiu lo % (pH=12) se tratează cu diferiţi oxidanţi (apă de brom, H_2O_2, PbO_2) când culoarea soluţiei se schimbă de la verde la galben , datorită formării anionului CrO_4^{2-} .

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

15. Determinarea acizilor minerali, baze alcaline săruri oxidante

(Cloraţi, Nitraţi, Nitriţi)

In categoria acizilor minerali se studiază: HF, HCl, HNO_3, H_2SO_4, care au acţiune corosivă, rănile provocate de ei putând fi mortale.

Acizii minerali pot genera intoxicaţii accidentale, sinucideri precum şi tentativă de asasinat.

Bazele alcaline şi sărurile cu reacţie bazică (hidroxizi de: sodiu, potasiu , amoniu; carbonaţii de sodiu şi potasiu), folosite ca soluţii pot produce vătămarea organismului în cazul accidentelor prin confuzie sau tentativă de sinucidere.

Sărurile oxidante (cloraţi, nitraţi, nitriţi, hipocloriţi) pot genera intoxicaţii prin supradozare medicamentoasă sau consum de alimente tratate cu cantităţi excesive de săruri. Cantităţi mari de nitraţi (peste 100 mg/l) în apă potabilă (din fântâni) provoacă intoxicaţii grave şi chiar mortale la sugarii alimentaţi cu lapte praf preparat cu o asemenea apă. Intoxicaţii cu nitriţi mai pot apărea în industria azocoloranţilor.

Identificarea acestui grup de substanţe se poate face în: conţinutul stomacal, vomă, corpuri delicte, resturi de alimente şi vestimentare.

A. Izolarea

Separarea acizilor minerali, bazelor sau sărurilor acestora se face de obicei prin simplă macerare cu apă a produsului de analiză şi apoi filtrare.

Izolarea se mai poate realiza şi prin dializă prin hârtii pergament sau saci de colodiu.

Lichidele rezultate de la dializă sau filtrare se supun con-

centrării pe B.M. până la 10-15 ml, după care se execută reacţiile de identificare.

I. ACIZI MINERALI

Reacţii preliminare

Soluţia ce conţine acizi minerali :

a. albăstreşte hârtia impregnată cu soluţie 0,2 % roşu de Congo ;

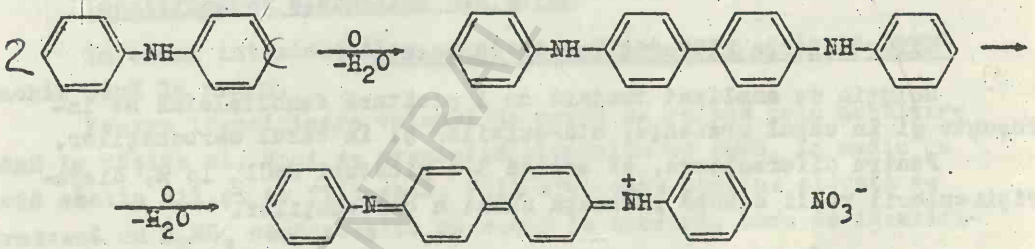
b. înroşeşte hârtia de tropeolină;

B. Identificare

HNO_3 1. Acidul azotic dă următoarele reacţii:

1.1. Reacţia xantoproteică : (culoare galbenă cu proteinele-pielea)

1.2. Reacţia cu difenilamină : 1 ml soluţie de analizat se tratează cu 2-3 picături soluţie sulfurică de difenilamină când se obţine o coloraţie albastră; reacţia este pozitivă pentru toţi oxidanţii.



1.3. Reacţia cu brucină: peste 2-3 picături soluţie de analizat puse pe o plăcuţă cu godeuri se pun 1-3 cristali de brucină şi 0,5 ml H_2SO_4 conc. Apare o coloraţie roşie-vişinie care trece în portocaliu şi apoi în galben.

1.4. Reacţia cu cupru: 1-2 picături de soluţie puse pe o lamă decapată de cupru, dă o coloraţie verzuie de azotat cupric.

HCl 2. Acidul clorhidric dă următoarele reacţii:

2.1. Reacţia cu azotatul de argint: soluţia de analizat reacţionează cu câteva picături soluţie $AgNO_3$ 10% formând un precipitat alb, insolubil în HNO_3, dar solubil în NH_3.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.2. Reacţia cu clorat de potasiu: soluţia ce conţine HCl se tratează cu $KClO_3$ la cald când se degajă clor.

3. Acidul sulfuric se identifică astfel:

3.1. Reacţia cu clorură de bariu: soluţia de analizat tratată cu $BaCl_2$ 1o % în mediu de HCl se formează un precipitat alb de sulfat de bariu insolubil în acid azotic.

II. BAZELE ALCALINE

Reacţii preliminare

Soluţia care conţine baze alcaline:

a. înroşeşte soluţia de fenolftaleină;
b. înălbăstreşte hârtia de turnesol.

Diferenţierea hidroxizilor şi carbonaţilor alcalini de amoniac.

Produsul de analizat care conţine o substanţă alcalină se fierbe. Dacă după fierbere nu mai dă reacţie de culoare cu indicatorii, înseamnă că alcalinitatea s-a datorat amoniacului.

Diferenţierea hidroxizilor de carbonaţi

Soluţia de analizat tratată cu 1 picătură fenoftaleină se înroşeşte şi în cazul prezenţei hidroxizilor şi în cazul carbonaţilor.

Pentru diferenţiere, se adaugă 3-4 picături $BaCl_2$ 1o %, dispariţia culorii roşii denotă prezenţa numai a carbonaţilor.

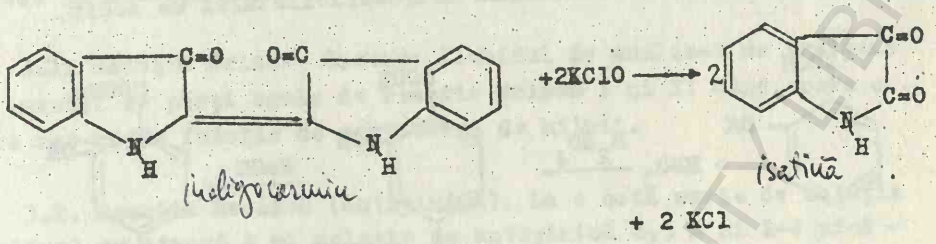
III. SĂRURI MINERALE

ClO_3^- 1. Cloraţi alcalini

1(1). Soluţia de analizat se tratează cu soluţie sulfurică de indigo-carmin; în prezenţa cloratului se obţine o coloraţie albastră. Dacă se adaugă câteva picături de bisulfit de sodiu apare o coloraţie galbenă: în prima fază cloratul este redus de acidul sulfuros la hipoclorit care oxidează indigo carminul (albastru) la izatină (galbenă) după reacţiile :

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$KClO_3 + 2\,H_2SO_3 = HClO + 2\,H_2SO_4$$



1.2. Reacţia cu brucină şi H_2SO_4 conc.şi

1.3. Reacţia cu difenilamină, se efectuează după mecanismul expus la acidul azotic.

1.4. Reacţia Denigès:peste 1 ml soluţie sulfurică de rezorcină se prelinge 1 ml soluţie de analizat. Apariţia unui inel verde la limita de separaţie indică prezenţa cloraţilor.

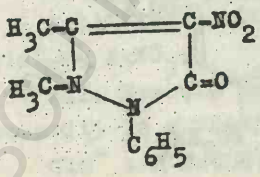
Identificarea cloraţilor din urină

In cazul intoxicaţiilor cu clorat, urina are o culoare brună închis până la negru.

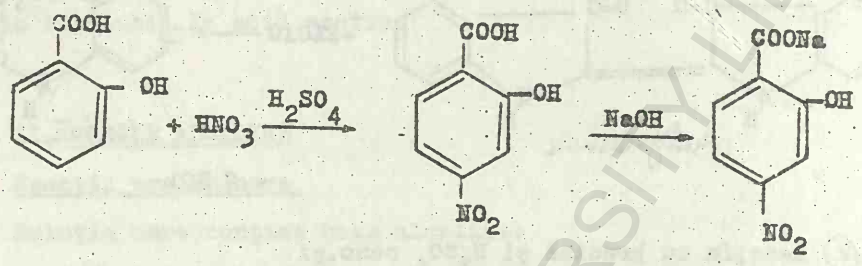
Pentru identificare volumul de urină se reduce prin încălzire până la câţiva ml, apoi se precipită clorurile cu $AgNO_3$ în mediu de acid azotic dil.şi se filtrează. Filtratul care conţine cloraţi se tratează cu H_2SO_3 când aceştia se reduc la cloruri, care se identifică apoi prin reacţia cu $AgNO_3$.

NO_3^- 2. Nitraţi alcalini

2.1. Reacţia cu antipirină; peste 1 ml soluţie de analizat se adaugă 1/2 volume soluţie de antipirină 2,5 % şi 1-2 volume H_2SO_4 conc. Se agită cu atenţie când apare o culoare roşie intensă prin formarea nitroantipirinei.



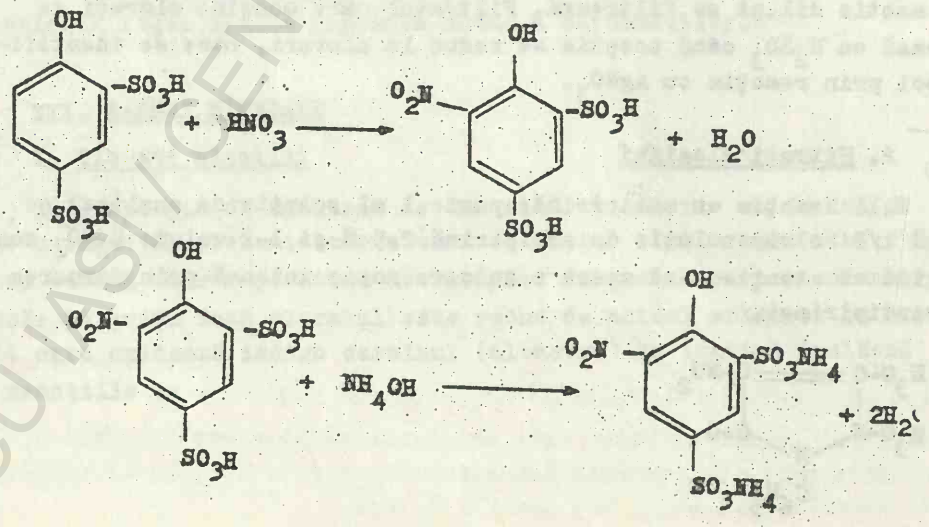
2.2. Reacţia cu acid salicilic: o cotă parte din soluţia de analizat se evaporă la sec. Se adaugă câţiva cristali de acid salicilic şi apoi o,5-1,o ml acid sulfuric conc. Se lasă câteva minute pe baie la cald. După răcire se alcalinizează cu NaOH 3o % când apare o culoare galbenă datorită formării nitrosalicilatului de sodiu.



2.3. Peste 1-2 ml soluţie saturată de $FeSO_4$, se adaugă 1-2 ml soluţie de analizat, apoi cu grijă se preling pe pereţii eprubetei 2 ml H_2SO_4 conc. La zona de contact apare un inel brun, datorită formării unei combinaţii de adiţie $(FeNO)SO_4$.

Reacţia este dată şi de azotiţi, dar ei o dau şi cu H_2SO_4 dil.

2.4. Reacţia Crandwall-Lajoux : se evaporă o cotă parte din soluţia de analizat la sec, iar peste reziduu se pune 1 ml amestec fenoldisulfonic. Se lasă la temperatura camerei 1o-15 minute şi apoi se încălzeşte pe baie de apă 5 minute. Se diluează cu apă şi se alcalinizează net cu amoniac. Apariţia culorii galben închis indică prezenţa nitrofenolsulfatului de amoniu.

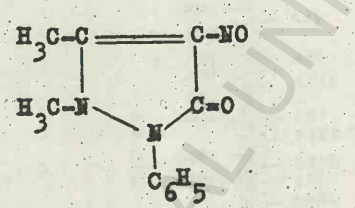


BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

NO23. **Nitriţii alcalini** : se pot găsi în sânge şi organe în urma ingerării lor sau a inhalării de vapori nitroşi. Aceştia se transformă repede în nitraţi şi se izolează în mediu slab alcalin.

3.1. Reacţia Griess- Hosvay: lichidul de analizat se tratează cu un amestec de părţi egale de reactiv Griess I şi II când apare o culoare roz-roşie funcţie de cantitatea de nitrit.

3.2. Reacţia Escaich (antipirină). La o cotă parte de soluţie de analizat se adaugă 1 ml soluţie de antipirină 2,5 % şi 2-4 picături reactiv Denigès (sulfat mercuric). In prezenţa nitriţilor se formează o coloraţie verde care este dată de nitrozoantipirina.



La adăugarea unei picături soluţie fericianură de potasiu 1o % culoarea verde virează în roşu (prezenţa nitroantipirinei).

3.3. Reacţia Popa-Vasiliev: soluţia de analizat (1-2 ml) se tratează cu 1 ml sulfanilamidă 1 % în HCl 5 % şi se adaugă 1 ml soluţie metafenilendiamină o,8 %. Apare o culoare sau un precipitat galben - portocaliu, culoare care se intensifică la alcalinizare cu NaOH 2o %.

3.4. Soluţia de analizat tratată cu $FeSO_4$ şi 1 ml H_2SO_4 dil. la zona de contact se formează un inel de culoare brun de sulfat nitrozoferos $(FeSO_4)_x(NO)_y$.

4. **Hipocloriţii alcalini**: generează intoxicaţii prin confuzie.

4.1. Hipocloritul pune în libertate Cl^- care este precipitat parţial cu $AgNO_3$.

4.2. Reacţia cu hidroxizii alcalini: aceştia sunt oxidaţi de hipocloriţi la o treaptă superioară de valenţă.

metalelor bivalente

$$ClO^- + 2\ Fe(OH)_2 + HOH = Cl^- + 2\ Fe(OH)_3$$

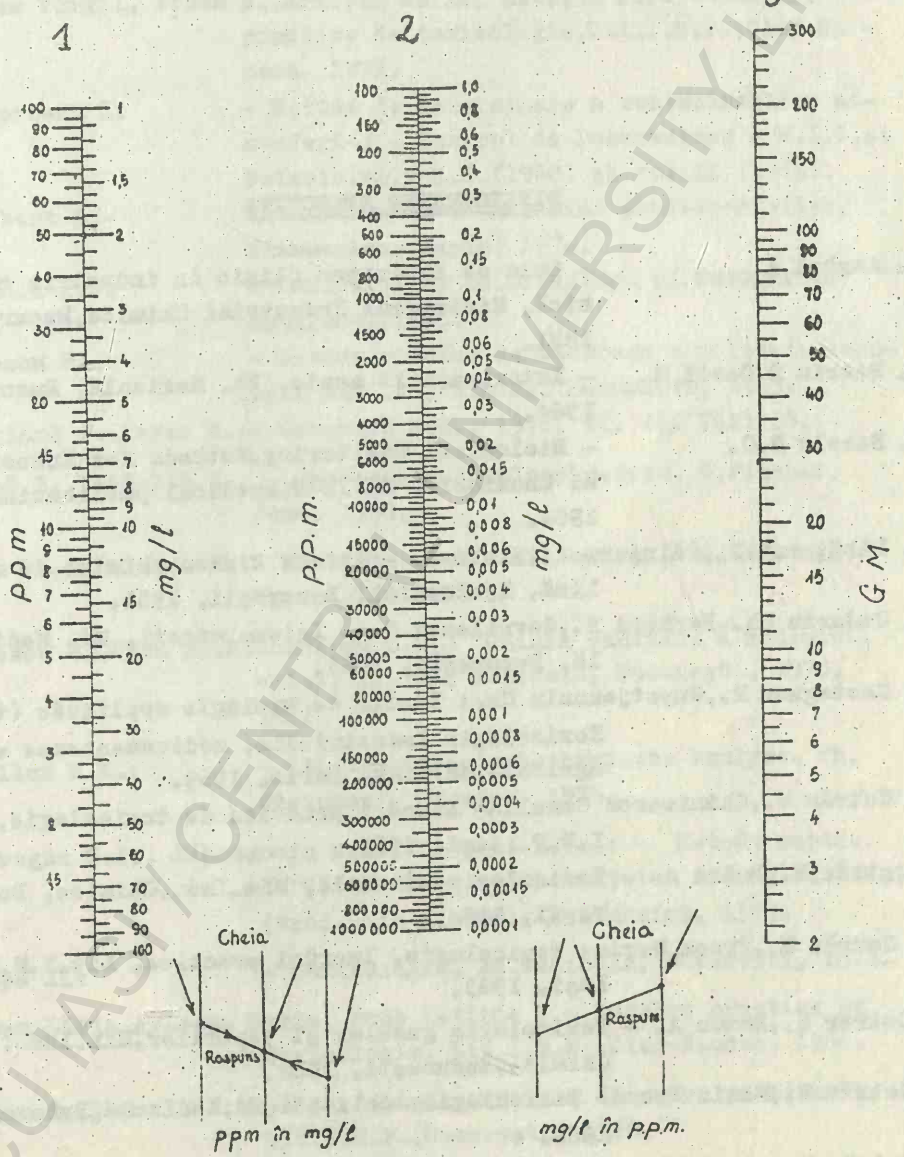
$$ClO^- + Mn(OH)_2 = Cl^- + H_2MnO_3.$$

4.3. Reacţia cu iodură de potasiu: aceasta este oxidată la iod elementar care este pus în evidenţă de amidon când apare o coloraţie albastră, ce se extrage în solvenţi organici.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Anexa 1

NOMOGRAMA PENTRU TRANSFORMAREA CONCENTRAȚIILOR DIN p.p.m. ÎN mg/l ȘI INVERS



BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Anghel A. - Ghid de laborator clinic în industria chimică, Ministerul Industriei Chimice, Bucureşti, 1981.
2. Banciu D, Oardă M. - Intoxicaţiile acute, Ed. Medicală, Bucureşti, 1964.
3. Baselt R.C. - Biological Monitoring Methods for Industrial Chemicals, DAVIS-Biomedical publications, 1980.
4. Băbăţeanu I., Căluşaru A., Slabu Z. - Metode fizico-chimice de analiză, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1961.
5. Cadariu Gh., Barhard B., Gavrilescu N. - Igiena muncii, Ed. Medicală, Bucureşti, 1967.
6. Castagnou R., Guyotjeannin Ch.: Traité de biologie appliquée (t.VII) Toxicologie industrielle, médicamenteuse et agricole, Maloine, Paris, 1969.
7. Cotrău M., Ghimicescu Camelia- Lucrări practice de toxicologie, Ed. I.M.F., Iaşi, 1968.
8. Cotrău M., Butuc A. - Toxicologie minerală, Min. Ind. Chimice, Bucureşti, 1980.
9. Cotrău M., Proca Maria: Toxicologie, lucrări practice, Lit. I.M.F., Iaşi, 1983.
10. Cotrău M., Butuc A. - Toxicologia gazelor şi vaporilor, Min. Ind. Chimice, Bucureşti, 1982.
11. Cotrău M., Maria Proca- Toxicologie analitică, Ed. Medicală, Bucureşti, 1988.
12. Cotrău M., şi colab. - Toxicologie, Ed. Didactică, şi Pedagogică, Bucureşti, 1991.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

13. Cielac V. - Fişe toxicologice, Ed.Min.Ind.,Chimice, Bucureşti,1981.

14. Ciplea I.L.,Ciplea Al.- Poluarea mediului ambiant, Ed.Tehnică, Bucureşti,1978.

15. Elkins H.B. - The Chemistry of Industrial Toxicology, Ed.J.Wiley, New York, 1969.

16. Galea Virgil, Preda N.,Arieşan Maria, Letiţia Popa - Lucrări practice de toxicologie,Lit.I.M.F.,Cluj-Napoca, 1972.

17.Grigorescu I. - Metode de determinare a contaminanţilor atmosferici - Centrul de Documentare a M.I.C.şi Petrolului,vol.I.(1968) şi vol.II (1969).

18.Dérobert L.- Intoxications et maladies profesionnelles, Flammarion, Paris, 1970.

19. Ioanid I.N. - Toxicologie, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,1965.

20.Ionescu Fl. - Metode moderne de măsurare a poluării aerului, Min.Ind.Chimice, Bucureşti, 1975.

21.Jouglard J.,Poyen D.:- Concours méd., 1970, 92, 42, 7621-35.

22.Kakač B.,Veldelek Z.: - Handbuch der kolorrimetrie, G.Fischer, Jena, 1966.

23.Manu P.,Niculescu T.:- Practica medicinii muncii, Ed.Medicală, Bucureşti,1978.

24.Mănescu S.,Cucu M.,Diaconescu M.L.- Chimia sanitară a mediului, vol.I, II, Ed. Medicală, Bucureşti, 1978, 1982.

25. Müller R.K.: - Die toxicologisch-chemische analyse. Th. Steinkopf, Dresden, 1976.

26. Peregud G.A., Bîhovscaia M.S., Ghernet E.V.,: - Metode rapide de determinare a substanţelor nocive din aer (trad. din l.rusă), Ed.Tehnică, 1975.

27. Popa I.: - Toxicologie, Ed.Medicală, Bucureşti, 1978.

28. Popa Lidia,Arieşan Maria, Popa Letiţia : - Lucrări practice de toxicologie, Lit.I.M.F.,Cluj-Napoca, 1980.

29. Stan T.,Popa I.: - Toxicologie generală (lucrări practice), Lit.I.M.F.,Bucureşti, 1978.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

30. Stan T., Bălălău D.: - Toxicologie generală (lucrări practice) Litog.,I.M.F.,Bucureşti, 1986.

31. Stewart C.P., Stolman A.: - Toxicology,New-York,- London, Academic Press, 1961.

32. Zamfir Gh.: - Poluarea mediului ambiant (I,II), Ed. Junimea, Iaşi, 1974, 1975.

33. x x x - Institut National de Recherche et Sécurité, Fiches toxicologiques, Imp.Laboureaux, Paris, 1976.

34. x x x - Metode de investigare în sectorul de igiena muncii. Ministerul Sănătăţii,1969, 1970.

35. x x x - Metode de investigare în domeniul medicinii muncii , Ministerul Sănătăţii, 1973, 1975, 1976, 1978, 1982.

36. x x x - Metode de determinare a poluanţilor din aer, Ministerul Sănătăţii, 1984.

37. x x x - Norme republicane de protecţia muncii, Bucureşti,1991.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLA DE MATERII

-Cuvânt înainte 1
-Măsuri de prim ajutor în accidentele de laborator.. 3
I. Izolarea toxicilor din aer.Aparatura utilizată... 13
II. Exprimarea concentraţiei toxicilor din aer..... 28
III. Determinarea toxicilor gazoşi 31

1. Clorul 31
2. Bromul 33
3. Fluorul 35
4. Iodul 37
5. Hidrogenul sulfurat 38
6. Dioxidul de sulf 41
7. Amoniacul 47
8. Oxizii de azot 5o
9. Hidrogenul fosforat 55
lo. Hidrogenul arseniat 56
11. Acetilena 57
12. Oxidul de carbon 6o

IV. Determinarea toxicilor volatili 69
- Metode generale de izolare 69

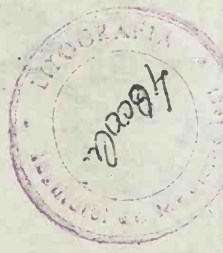
1. Alcolii 74
1.1.1. Alcoolul metilic 74
1.2. Alcoolul etilic 77
1.3. Etilen glicolul 81

2. Fenolul 83
3. Aldehidele şi cetonele 89
3.1. Reacţii comune aldehidelor 89
3.2. Formaldehida 91
3.3. Benzaldehida 93
3.4. Acetona 95

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Hidrocarburi aromatice 98
4.1. Benzenul 98
5. Derivaţi halogenaţi 1o2
5.1. Cloroformul 1o2
5.2. Tetraclorura de carbon 1o4
5.3. Cloralhidratul 1o4
6. Sulfura de carbon 1o6
7. Nitroderivaţii 1o8
7.1. Nitrobenzenul 1o8
8. Aminele 11o
8.1. Anilina 11o
9. Acidul cianhidric 113
V. Determinarea toxicilor minerali 123
- Metode generale de izolare a toxicilor minerali. 123
1. Arsenul 139
2. Stibiul 143
3. Mercurul 145
4. Bismutul 149
5. Cuprul 151
6. Cadmiul 156
7. Taliul 159
8. Zincul 161
9. Nichelul 166
1o. Argintul 168
11. Plumbul 17o
12. Plumbtetraetilul..... 18o
13. Bariul 182
14. Manganul 184
15. Cromul 186
16. Acizii, bazele, sărurile minerale 188
VI. Bibliografia selectivă 195
VII. Tabla de materii 198

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

385996